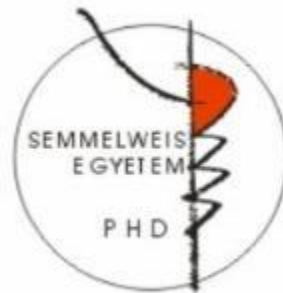


Önszerveződés autokatalitikus kémiai  
rendszerekben:  
pH és kalciumion mintázatok kialakítása

Doktori értekezés

**Molnár István**

Semmelweis Egyetem  
Gyógyszertudományok Doktori Iskola



Témavezető:

Hivatalos bírálók:

Szigorlati bizottság elnöke:

Szigorlati bizottság tagjai:

Dr. Szalai István, D.Sc., egyetemi tanár

Dr. Gáspár Vilmos, D.Sc., nyugalmazott  
egyetemi tanár

Dr. Béni Szabolcs, Ph.D., egyetemi docens

Dr. Török Tamás, D.Sc., egyetemi tanár

Dr. Horváth Péter, Ph.D., egyetemi docens

Oltiné Dr. Varga Margit, Ph.D.,  
egyetemi docens

Budapest

2020

## Tartalomjegyzék

1. Rövidítések jegyzéke .....	4
2. Irodalmi háttér .....	5
2.1. Bevezetés .....	5
2.2. Autokatalízis .....	6
2.3. Bistabilitás .....	7
2.4. Időbeli oszcilláció .....	9
2.4.1. Kémiai oszcillátorok csoportosítása .....	10
2.5. pH oszcillátorok .....	11
2.5.1. pH oszcillátorok csoportosítása .....	12
2.5.2 Landolt-típusú pH oszcillátorok .....	13
2.5.2.1 A BSF rendszer modellje .....	17
2.5.3 pH oszcillátorok felhasználása .....	18
2.5.4. Kalciumionok indukált oszcillációja .....	19
2.6. Reakció-diffúzió jelenségek .....	23
2.6.1. Reakció-diffúzió jelenségek vizsgálatára alkalmazott reaktorok .....	26
2.6.1.1. OSFR matematikai leírása.....	28
2.6.2. Térbeli bistabilitás és oszcilláció.....	29
2.6.3. Mintázatképződés .....	31
2.6.3.1. Mintázatok Landolt-típusú reakció-diffúzió rendszerekben .....	35
2.7. Periodikus jelenségek biológiai rendszerekben .....	45
3. Célkitűzések .....	48
4. Módszerek .....	49
4.1. Kísérleti berendezések, mérési módszerek .....	49

4.2.	Felhasznált vegyszerek .....	52
4.3.	Numerikus módszerek .....	52
4.3.1.	Zárt rendszerű szimulációk.....	52
4.3.2.	CSTR és OSFR szimulációk .....	53
5.	Eredmények.....	58
5.1.	Kinetikai mérések oxidálószer – szulfition autokatalitikus reakciókban.....	58
5.1.1.	Reverzibilis protonmegkötés hatása .....	63
5.2.	Térbeli bistabilitás és oszcilláció a BSF reakció-diffúzió rendszerben .....	66
5.2.1.	Kísérletek.....	66
5.2.2.	Szimulációk .....	73
5.3.	Mintázatképződés NaPAA jelenlétében .....	81
5.3.1.	Ionerősség hatása mintázatképződésre .....	86
5.4.	Kalciumion hullámok és mintázatok előállítása a BSF-CaEDTA rendszerben.....	87
5.4.1.	EDTA <sup>4-</sup> hatása a BSF rendszerre.....	90
5.4.2.	CaEDTA <sup>2-</sup> hatása a BSF rendszerre .....	92
5.4.3.	A hidrogénionok effektív diffúziójának csökkentése .....	95
6.	Megbeszélés .....	97
7.	Következtetések.....	102
8.	Összefoglalás .....	103
9.	Summary.....	104
10.	Irodalomjegyzék .....	105
11.	Saját publikációk jegyzéke .....	111
12.	Köszönetnyilvánítás .....	112

## 1. Rövidítések jegyzéke

BS-reakció	bromátion – szulfition reakció
BSF-reakció	bromátion – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció
BSFCaEDTA	bromátion – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion – etilén-diamin-tetraecetsav – kalciumion reakció
$c_0$	reaktáns betáplálási koncentrációja
CFUR	continuously fed unstirred reactor, folyamatos, nemkevert reaktor
CIMA-reakció	klorit ion – jodidion – malonsav reakció
CSTR	continuous stirred tank reactor, folyamatos, kevert tartályreaktor
EDTA <sup>4-</sup>	etilén-diamin-tetraacetát
FIS-reakció	jodátion – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció
HPSC-reakció	hidrogén-peroxid – szulfition – hidrogén-karbonátion reakció
HPSF-reakció	hidrogén-peroxid – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció
IST-reakció	jodátion – szulfition – tioszulfátion reakció
NaPAA	nátrium-poliakrilát
OSFR	one side fed open reactor, egy oldalról táplált reaktor
PMA	poliakrilamid
PTFE	poli(tetrafluoretilén)
PVA	poli(vinil-alkohol)
$\tau$	CSTR tartózkodási ideje
$t_i$	inflexiós idő
TSFR	two side fed open reactor, két oldalról táplált reaktor
Tu	tiokarbamid
TUIS-reakció	jodátion – szulfition – tiokarbamid reakció
$w$	gélvastagság

## 2. Irodalmi háttér

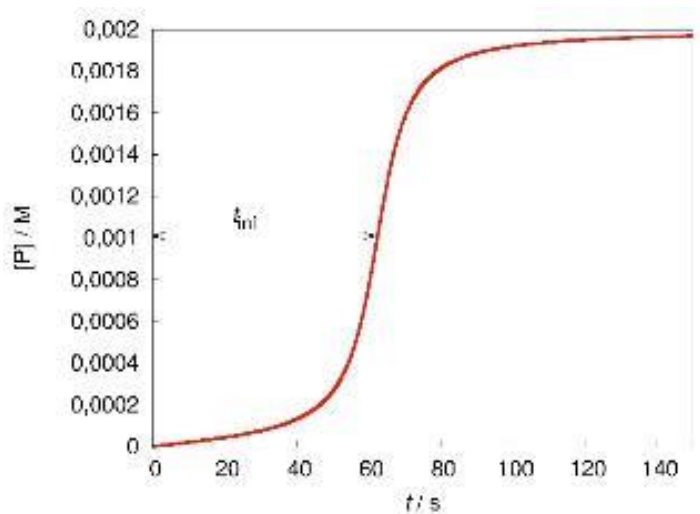
### 2.1. Bevezetés

A kémia természetes kapcsolódási pontját az élettudományokhoz a szerves és biokémia világa jelenti. Alapvető fontosságú kérdés megérteni, hogy milyenek az élő rendszereket felépítő molekulák, azok hogyan szintetizálódnak és a közöttük lévő reakciók hogyan szolgálják az egyes életfunkciókat. Ezen a ponton a reakciókinetika, a kémiai reakciók időbeli lefutását és mechanizmusát vizsgáló tudományág is fontos szerepet kap. Az elmúlt évtizedek kutatásai megmutatták, hogy egy autonóm módon funkcionáló és a külvilágból érkező ingerekre válaszolni képes molekuláris rendszerben olyan építőelemekre, azaz reakcióhálózatokra van szükség, amelyek például képesek kapcsolóként vagy periodikus jelforrásként, azaz óráként működni. Magától értetődő kérdés, hogy vajon az ilyen módon viselkedő reakciórendszerek feltétlenül bonyolult makromolekulák (fehérjék, DNS vagy RNS) részvételével jöhetnek-e csak létre vagy ilyen jelenségek megfigyelhetők a kis molekulák világában is. A választ részben régóta ismerjük, hiszen számos szerves kémiai alapuló reakcióban megfigyeltek már bistabilitást, – ami egy kétállású kapcsolónak felel meg – vagy oszcilláció kialakulását. A periodikus viselkedés nemcsak időben, hanem térben is megjelenhet egy reagáló rendszerben. Ezt kémiai mintázatképződésnek nevezzük. A doktori értekezésemben bemutatott kutatómunka ezt a jelenségek körét vizsgálja. Viszonylag egyszerű, szerves kémiai alapuló reakciókat tanulmányoztam azzal a céllal, hogy a térben és időben periodikusan jelentkező mintázatképződés eddig nem ismert jellemzőit írjam le. Ez izgalmas kihívást jelent, hiszen ebben a kutatásban a matematika, fizikai-kémia és a szerves kémia ötvözésével kívánunk közelebb férközni olyan jelenségekhez, amelyek a szerveződés magasabb szintjén, az élővilágban általánosnak tekinthetők. Ez jelentette számomra a motivációt a gyógyszerésztudományoktól látszólag távol eső témaválasztáskor.

## 2.2. Autokatalízis

A nemegyensúlyi reakciórendszerekben kialakuló önszerveződés egyik leggyakoribb építőeleme egy autokatalitikus reakció. Ezekben a képződő termék gyorsítja önmaga termelődését. A reakció előrehaladtával a reakciósebesség nő, majd a reaktánsok fogyása miatt csökken, tehát maximuma van.

Az autokatalitikus reakciók koncentráció-idő görbéje szigmoid alakú: a termék koncentrációja egy idő (ún. indukciós idő) után ugrásszerűen megnő, ezt az 1. ábra szemlélteti. A görbe inflexiós pontjáig eltelt időt nevezzük inflexiós időnek ( $t_{inf}$ ).<sup>1</sup>

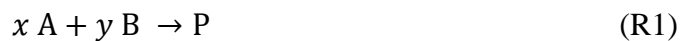


1. ábra. Autokatalitikus reakció koncentráció – idő görbéje az (1) alapján

Szimulációs paraméterek:  $x = y = n = 1$ ,  $k = 0,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_a = 10^8 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,

$$[A]_0 = [B]_0 = 0,002 \text{ M}, [P]_0 = 0 \text{ M}$$

Legyen egy autokatalitikus reakció sztöchiometriai egyenlete az alábbi:

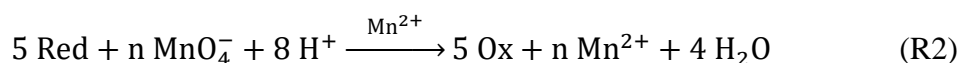


Ebben az esetben a reakció sebességének általános alakja az alábbi egyenlettel adható meg:

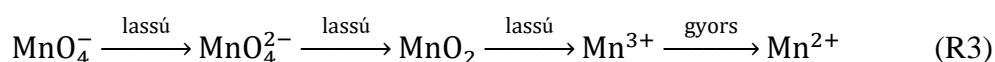
$$v = k[A][B] + k_a[A][B][P]^n \text{ ahol } n > 0 \quad (1)$$

Itt a nem katalizált tag mellett megjelenik egy a termék koncentrációját tartalmazó autokatalitikus tag is. A reakció kezdetén a nem katalizált tag szabja meg a sebességet, a reakció előrehaladtával azonban a második tag hatása nő.

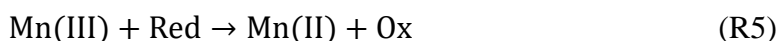
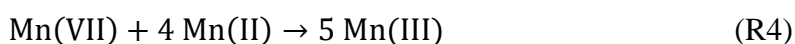
Az autokatalitikus reakciók jól ismert példái azok az oxidációs reakciók, amelyekben az oxidálószer a permanganátion (R2).<sup>1</sup>



Ezek a reakciók a mangán különböző oxidációs számú formáin keresztül mennek végbe, amit a következő reakciósor mutat be (R3).



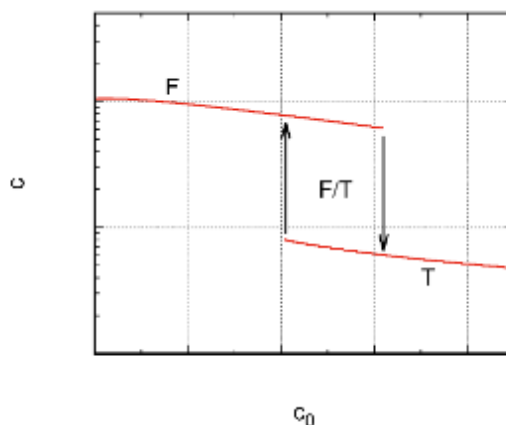
Az itt szereplő lassú lépéseket a Mn(II)ionok katalizálják az alábbi séma szerint:



(R4) és 5(R5) reakciók összegét képezve azt láthatjuk, hogy a Mn(II)ionok autokatalitikusan termelődnek.

### 2.3. Bistabilitás

Folyamatos, kevert, termosztált tartályreaktorban (CSTR), ahol állandó térfogat mellett a reaktánsok folyamatos betáplálása, a felesleges reakcióelegy elvezetése, a keverés és az izoterm körülmények biztosítottak, az autokatalitikus rendszerek bistabilitást mutathatnak.<sup>1</sup> Ez azt jelenti, hogy azonos betáplálási térfogatáram és koncentrációk mellett két stabil stacionárius állapot alakulhat ki a reaktorban: az áramlási állapot és a termodinamikai állapot.



2. ábra. Bistabilitást mutató rendszerekre jellemző viselkedés CSTR-ban. A piros vonalak a stacionárius állapotokat, a nyilak a paraméterváltoztatás során bekövetkező ugrásszerű változásokat mutatják.  $c_0$  valamely reagens betáplálási koncentrációja,  $c$  annak reakcióelegybéli koncentrációja.

A CSTR működésének egyik fontos paramétere a tartózkodási idő ( $\tau$ ) (vagy annak reciproka, aminek jelölése  $k_0$ ). A tartózkodási idő az az időtartam, amely alatt a reaktor térfogatának megfelelő mennyiségű folyadék áramlik be a reaktorba. Amennyiben a reaktor térfogata  $V$ , a betáplálási térfogatáram pedig  $v_0$ , akkor a tartózkodási idő az alábbi módon számítható ki:

$$\tau = \frac{V}{v_0} \quad (2)$$

Áramlási állapotban (F állapot) a reakcióextenzitás kicsi, a reakcióelegyben a komponensek koncentrációja a betáplálási koncentrációktól csak kis mértékben különbözik. Ez akkor alakul ki, ha a tartózkodási idő rövidebb az autokatalitikus reakció indukciós idejénél. Termodinamikai állapotban (T állapot) a reakcióelegyben a limitáló reaktáns jellemzően elfogy, a termékek koncentrációja nagy. Ekkor a tartózkodási idő hosszabb az autokatalitikus reakció indukciós idejénél. A két stabil stacionárius állapot stabilitási tartománya átfed, ezt nevezzük bistabilitásnak. Az ún. bifurkációs diagram (2. ábra) bemutatja az egy kényszerparaméter függvényében elkülönülő két stabil stacionárius állapotot. Azt is fontos kiemelni, hogy a rendszer aktuális állapota azonos betáplálási koncentrációk, kényszerparaméterek mellett a kiindulási állapottól is függ:



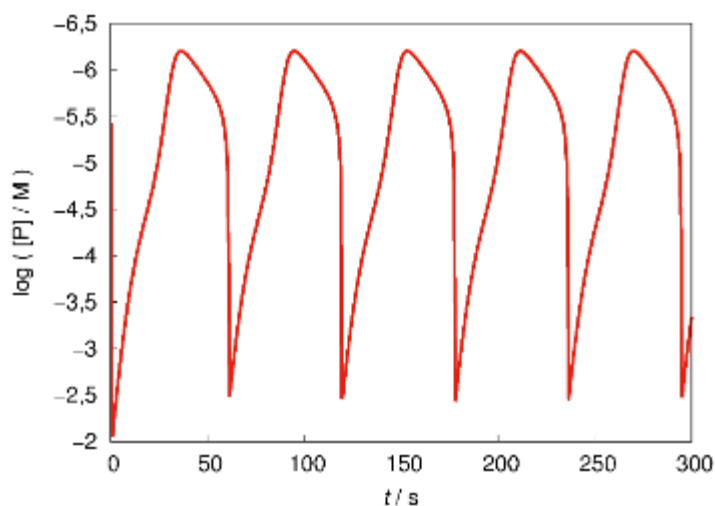
valamely kényszerparaméter változtatásával ugyanazon paraméterértékek mellett a T állapotból indulva T, míg F állapotból indulva F állapot alakul ki.

## 2.4. Időbeli oszcilláció

Az (R1) reakciót kiegészítve egy, az autokatalitikus részecskét fogyasztó reakcióval (R6), azaz negatív visszacsatolással időbeli oszcilláció állítható elő CSTR-ban.



Ennek során az egyes anyagfajták koncentrációja időben periodikusan változik, amely a 3. ábrán látható.



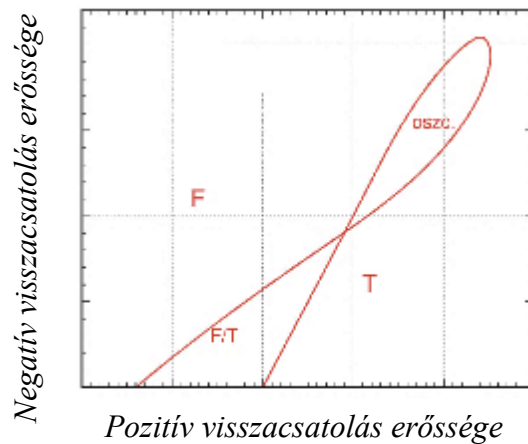
3. ábra. Az (R1) és (R6) reakciók alkalmazásával számolt oszcillációs görbe

Szimulációs adatok:  $x = y = n = 1$ ,  $k = 0,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_a = 10^8 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $k_0 = 0,1 \text{ s}^{-1}$ ,

$\nu_{R6} = k_2[P][X]$ ,  $k_2 = 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $[A]_0 = [B]_0 = 0,01 \text{ M}$ ,  $[P]_0 = 0 \text{ M}$ ,  $[X]_0 = 0,1 \text{ M}$

Fontos, hogy az (R6) reakció sebessége csak megnövekedett autokatalitikus részecske koncentrációnál számottevő, akkor azt gyorsan fogyasztja. Ez a koncentrációcsökkenés az autokatalitikus reakció sebességét csökkenti, majd P elfogyásával leáll és az (R1) reakció újra elkezd termelni a P köztterméket. Ez a ciklus folyamatos reaktáns betáplálással fenntartható, időbeli oszcilláció jön létre, azaz a közttermékek koncentrációja a reakció során időben periodikusan változik. Az autokatalitikus reakció adja a pozitív, az autokatalitikus részecskét fogyasztó reakció pedig a negatív visszacsatolást az oszcilláció létrejöttéhez.

Az oszcilláló rendszerek nemegyensúlyi fázisdiagramja a pozitív és negatív visszacsatolások erősségét jellemző paraméterek terében általában kereszt alakú. Két monostabil (F és T), egy bistabil és egy oszcillációs tartományt tartalmaz. A negatív visszacsatolás erősségének növelésével a bistabilitás paramétertartománya csökken; egy kritikus paraméterérték után oszcilláció jelenik meg. A reakció fázisdiagramja a 4. ábrán látható.<sup>2</sup> A kísérletező feladata, hogy megkeresse azt a tartományt, ahol a bistabilitás megszűnik, és oszcilláció kialakulására számíthat.



4. ábra. Egy CSTR-ban oszcillációt és bistabilitást mutató rendszer tipikus nemegyensúlyi fázisdiagrammja

### 2.4.1. Kémiai oszcillátorok csoportosítása

A kémiai oszcilláló rendszerek az oszcillációs ciklus kémiájának hasonlósága alapján nyolc csoportba sorolhatók (1. táblázat).<sup>3</sup>

1. táblázat: Oszcilláló kémiai reakciók csoportosítása Orbán Miklós szerint<sup>3</sup>

Csoport neve	Variánsok száma
<b>Bromát oszcillátorok</b>	~70
<b>Klorit oszcillátorok</b>	~25
<b>Hidrogén-peroxid oszcillátorok</b>	4
<b>Oxigén oszcillátorok</b>	5
<b>Mangán kémián alapuló oszcillátorok</b>	~30
<b>Réz(II)-katalizált oszcillátorok</b>	4
<b>pH oszcillátorok</b>	~25
<b>Indukált oszcillátorok</b>	10

A bromát oszcillátorok családja a legnépesebb számú és legrészletesebben vizsgált csoport. Ebben a családban a bromátió az oxidálószer, amely erősen savas közegben oxidálja a szubsztrátot; oszcilláció a különböző brómspecieszek pl. az autokatalitikus reakcióban termelődő brómossav koncentrációjában figyelhető meg. Az egyik legszélesebb körben használt kémiai oszcillátor, a Belouszov – Zsabotyinszkij reakció (bromátió – malonsav – katalizátor) is ebbe a csoportba sorolható.

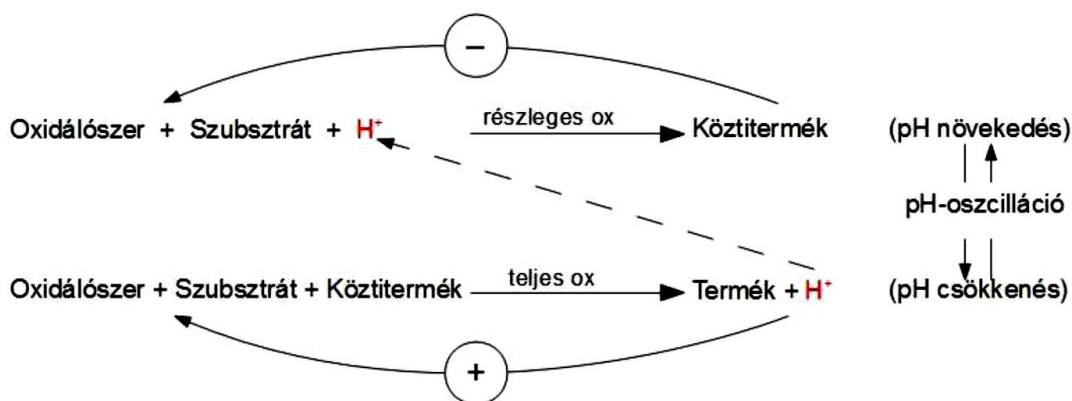
## 2.5. pH oszcillátorok

A kémiai oszcillátorok közül a pH oszcillátorok felhasználása a legszélesebb körű, a hidrogénion koncentráció változása protonálódási egyensúlyokat vezérelhet. Kutatómunkám során pH oszcillátorokkal foglalkoztam, ezért ezt a csoportot mutatom be részletesen.

### 2.5.1. pH oszcillátorok csoportosítása

A pH oszcillátorok jellemzője, hogy a hidrogénion koncentráció változása nem kísérője, hanem hajtóereje a folyamatnak. Puffer jelenlétében a pH oszcillációval együtt minden oszcillációt mutató jel megszűnik. Megkülönböztetünk egy-szubsztrátos és két-szubsztrátos illetve ún. speciális pH oszcillátorokat.<sup>3</sup>

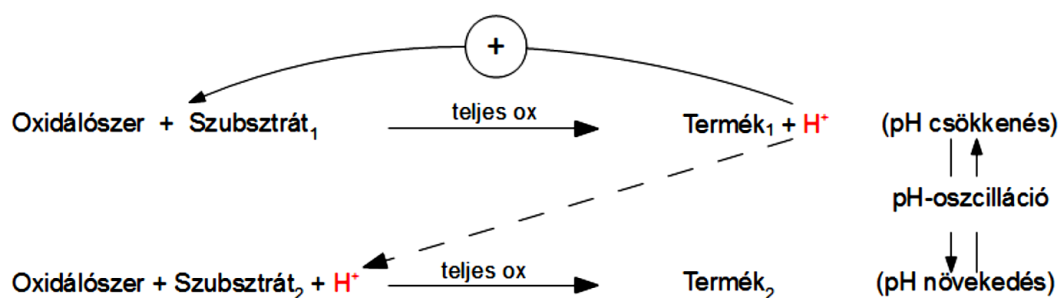
Az egy-szubsztrátos pH oszcillátorok működésének vázlatát az 5. ábra mutatja be.



5. ábra. Az egy-szubsztrátos pH oszcillátorok működésének vázlatát<sup>4</sup> (magyar nyelvre lefordított ábra)

Az oxidálószer a pH függvényében két különféle módon képes oxidálni a szubsztrátot: hidrogéniont fogyasztó reakcióban részlegesen, hidrogéniont termelő reakcióban teljes mértékben. Magas pH-n a teljes oxidáció számottevő, a részleges oxidáció lassú; ez a hidrogénion koncentráció növekedését, a pH csökkenését eredményezi. Alacsony pH-n felgyorsul a részleges oxidáció, ez a hidrogénionokat elfogyasztja, a pH-t növeli. Megfelelő körülmények között a rendszer az alacsony és magas pH-jú állapotok között oszcillál.

A két-szubsztrátos oszcillátorok működésének vázlatát mutatja be a 6. ábra.



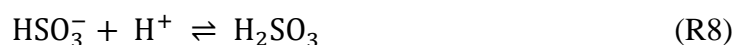
6. ábra. Az két-szubsztrátos pH oszcillátorok működésének vázlat<sup>4</sup> (magyar nyelvre lefordított ábra)

Ebben az esetben a hidrogéniont fogyasztó és termelő reakciót két különböző szubsztrát biztosítja. A szubsztrát a hidrogéniont termelő autokatalitikus reakcióban teljes mértékben oxidálódik, eközben a pH csökken, ez a pozitív visszacsatolás. Megfelelően alacsony pH-n a másik szubsztrát oxidációja vagy semlegesítése felgyorsul és közben hidrogéniont fogyaszt, a pH megnő, ez adja a negatív visszacsatolást.

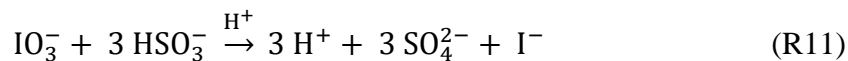
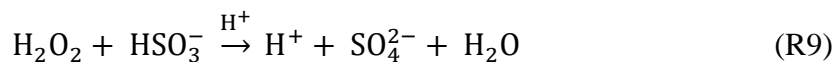
### 2.5.2 Landolt-típusú pH oszcillátorok

A Landolt-reakcióban jodátion és szulfition reagál savas közegben.<sup>5</sup> A reakcióelegy sokáig színtelen, majd színe a képződő trijodidionok miatt pillanatszerűen barnára vált.

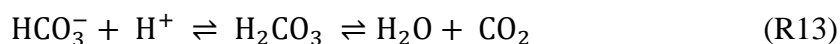
A Landolt-típusú pH oszcillátorokban egy gyenge sav-bázis pár oxidálódik erős savvá, és a protonált formák gyorsabban reagálnak az oxidálószerrel, mint a deprotonált forma. A gyenge sav-bázis párt jellemzően a szulfition – hidrogén-szulfit-ion – kénessav párok alkotják, oxidációjuk autokatalitikus folyamat.



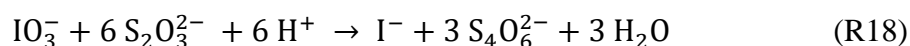
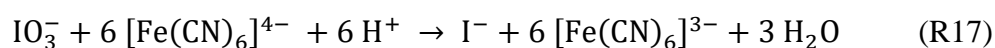
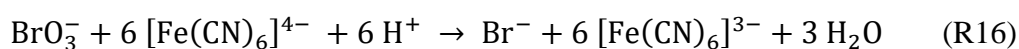
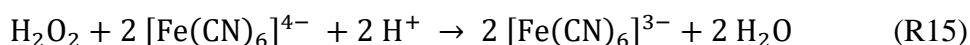
A reakciók során a protonált formák oxidációjának nagyobb a sebessége, az oxidáció terméke szulfátion és hidrogénion. Oxidálószerként alkalmazható hidrogén-peroxid (R9), bromátion (R10) és jodátion (R11); hasonlóképpen oxidálják a szulfitiont és annak protonált formáit.



A szulfition – oxidálószer – sav rendszer autokatalitikus a hidrogénionra, nyitott reaktorban bistabilitást mutat. Protonfogyasztó reakciót hozzáadva kétszubsztrátos pH oszcillátor állítható elő. Ez a negatív visszacsatolás egyszerűbb esetben protonálódási egyensúly. A hidrogén-peroxid – szulfition reakció esetén a protonmegkötő lehet nátrium-karbonát<sup>6</sup> (R12), hidrogén-karbonát-ion<sup>7</sup> (R13) vagy hemin<sup>8</sup> (R14), a bromátion – szulfition reakcióban kalcium-karbonát (márvány)<sup>9</sup> (R12). Jodátion – szulfition rendszerekben nem állítottak elő ilyen típusú visszacsatolással oszcillációt.

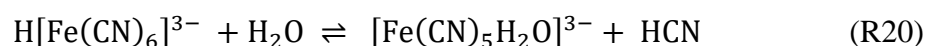


A hidrogénion-elvonó lépés lehet egy másik szubsztrát oxidációja is; erre alkalmas mindhárom oxidálószer használatkor a [hexaciano-ferrát(II)]-ion<sup>10-12</sup> (R15-17), a jodátion – szulfition reakció esetében a tioszulfátion<sup>13</sup> (R18) vagy a tiokarbamid<sup>14</sup> (R19). (A hidrogénperoxid – szulfid – tioszulfát<sup>14</sup> rendszer szintén mutat oszcillációt, de mechanizmusa az előbbtől nagy mértékben eltér.)

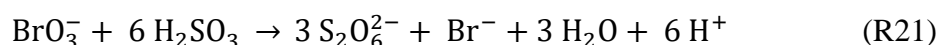


Az ilyen típusú az oszcillátorokban a másik szubsztrát oxidációja fogyasztja el a hidrogénionokat; ezek az oxidációs reakciók csak alacsony pH-n számottevő sebességűek.

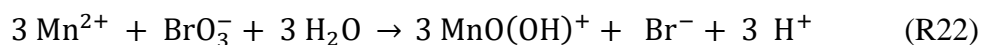
A szulfition oxidációján alapuló rendszerek a számos hasonlóság ellenére különbségeket is mutatnak. A hidrogénionot fogyasztó reakcióként egyedül a [hexaciano-ferrát(II)]-ion oxidációja alkalmazható mindhárom oxidálószer esetében. A szubsztrátok eltérő kémiai sajátosságai különbözővé teszik a rendszerek működését. A hidrogén-peroxid – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció fényérzékeny: a látható fény oszcillációt idézhet elő sötétben oszcillációt nem mutató összetétel esetén; illetve sötétben oszcilláló összetételnél megszüntetheti azt. Ezt az (R15) reakció fényérzékenysége okozza.<sup>15</sup> Fény hatására a kinetikailag inert [hexaciano-ferrát(II)]-ion reaktív [akvapentaciano-ferrát(II)]-ionná alakul, ami könnyen oxidálható (R20).



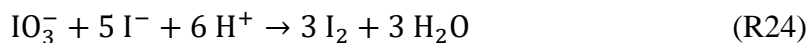
A bromátion – szulfition rendszer működhet egyszubsztrátos formában is.<sup>16</sup> Ebben a szulfition ditionátióvá való oxidációja adja a protonfogyasztó negatív visszacsatolást.



A reakció során a szulfition az (R7) és (R8) reakciókban kétszer annyi protont köt meg, mint amennyi az (R21) reakcióban felszabadul; ezáltal csökkenti annak mennyiségét. A reakciót mangán(II)ionok katalizálhatják (R22 –R23).<sup>17</sup>



A jodátion – szulfition reakció esetén a Dushman reakció (R24) is lejátszódhat, amelyben a jodátion redukciója során keletkező jodidionok a jodátionokkal savas közegben (pH<5) jódot képeznek.



A keletkező jód a szulfitionokat oxidálja:



Az (R24) és 3 (R25) reakciók együtt hidrogén- és jodidionra autokatalitikus lépést alkotnak.

Az oxidálószeres különböző kémiai sajátosságai, illetve az eltérő második szubsztrát miatt a Landolt-típusú pH oszcillátorok különböző pH-tartományban mutatnak

oszcillációt. Ezt és a rendszerek esetében alkalmazott rövidítéseket a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat: Landolt-típusú oszcillátorok összefoglalása

Oxidálószer	Második szubsztrát	pH	Rövidítés
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	5,0 – 7,0	
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HCO}_3^-$	4,5 – 6,5	HPSC
$\text{H}_2\text{O}_2$	hemin	6,5 – 7,5	
$\text{H}_2\text{O}_2$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	4,8 – 7,8	HPSF
$\text{BrO}_3^-$	$\text{CaCO}_3$	5,5 – 7,5	
$\text{BrO}_3^-$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	2,7 – 6,2	BSF
$\text{BrO}_3^-$	-	2,8 – 7,3	BS
$\text{BrO}_3^-$	- ( $\text{Mn}^{2+}$ katalizált)	3,5 – 7,2	
$\text{IO}_3^-$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	5,0 – 7,0	IST
$\text{IO}_3^-$	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$	3,5 -7,0	TuIS
$\text{IO}_3^-$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	3,0 – 7,3	FIS

A két-szubsztrátos Landolt-típusú oszcillátorok vázmodelljét Rábai Gyula írta le.<sup>18</sup> A modell egy protonálódási egyensúlyt (R26), a protonált forma hidrogénionra autokatalitikus reakcióját (R27) és egy hidrogénion fogyasztó lépést (R28) tartalmaz.  $\text{A}^-$  felel meg az oxidábilis gyenge sav anionjának, B az oxidálószernek, C a második szubsztrátnak. A reakció lépései:

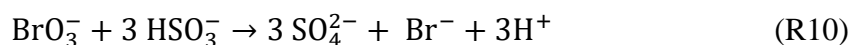
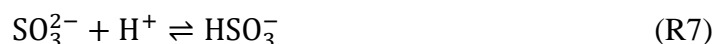




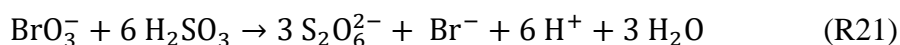
A modell CSTR-ban bistabilitást és oszcillációt mutat és a reakciósebességi állandók változtatásával különböző kémiai két-szubsztrátos oszcillátorok általános, kvalitatív jellemzésére alkalmas. A modell hidrogén-peroxidot vagy bromátiont tartalmazó rendszerek esetén jól alkalmazható, de a Landolt-reakciók jodidion autokatalízisét nem veszi figyelembe, ezzel együtt a pH oszcillátorok dinamikai viselkedését célzó szimulációk kiindulópontjaként jól használható.

### 2.5.2.1 A BSF rendszer modellje

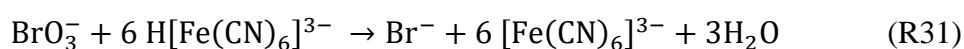
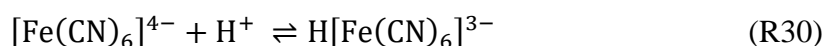
A bromátion – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion rendszert leíró modellben<sup>11, 19</sup> a szulfition protonálódási egyensúlyai (R7 - 8) és oxidációs reakciói (R10 , R29) szerepelnek.



Ez kiegészíthető a bromátion – szulfition rendszer negatív visszacsatolásáért felelős R21 egyenlettel.<sup>16</sup>



A hidrogénionot fogyasztó lépés leírható Epstein és munkatárai szerint a R30 - R31 egyenletekkel.<sup>20</sup>



Továbbá a következő sav-bázis egyensúlyokat kell számításba venni:



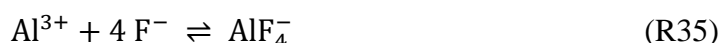
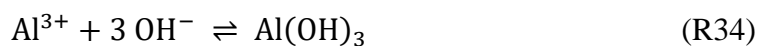
Az így felépített modell a Rábai modellhez képest figyelembe veszi a BSF rendszer egy fontos sajátosságát: a szulfition ditionáionná történő oxidációját. Alkalmasságát a rendszer CSTR-beli viselkedésének teljeskörű leírására: megfelelő kiindulási paraméterek esetén bistabilitást és oszcillációt mutat; emellett a modell kvantitatívan tudja modellezni a rendszert.

### 2.5.3 pH oszcillátorok felhasználása

A pH oszcillátorok felhasználhatók különböző pH érzékeny folyamatok vezérlésére. Elsőként Yoshida és munkatársai kapcsoltak pH érzékeny polimer hidrogélt pH oszcillációhoz.<sup>21-22</sup> A gél karboxil funkcióscsoportjai a pH függvényében protonálódhatnak illetve deprotonálódhatnak. Ez a változás a gél duzzadási fokában változást okoz: megduzzad vagy összehúzódik a pH függvényében. Az ilyen típusú ún. kemomechanikai oszcillátorok kémiai energiát alakítanak mechanikai munkává. A kemomechanikai oszcillátorok egy speciális csoportjában a szükséges késleltetett negatív visszacsatolás fizikai úton, a gél méretének változása révén is biztosítható.<sup>23</sup> A gélben a reagensek betáplálását a diffúzió biztosítja. A kémiai reakció során a pH csökkenése miatt (pozitív visszacsatolás) a gél térfogata csökken, ezért a diffúzióval betáplált rész vastagsága, és így a diffúzióhoz szükséges idő is csökken. Az anyagtranszfer sebessége a gél zsugorodásával nő, az autokatalitikus reakció sebessége ez alá csökken, a gél a magas pH-jú állapotba kerül, ami a duzzadását okozza.

A pH oszcillációhoz komplex és csapadékképződési egyensúlyi reakció kapcsolható, ezzel nem vegyértékváltó fémionok oszcillációja indukálható.<sup>24-26</sup> Ha a pH oszcillátor képes az egyensúlyt reverzibilisen mozgatni, akkor az egyensúlyban résztvevő komponensek koncentrációja a pH oszcillátor frekvenciájával oszcillál. Az ilyen típusú reakciók az indukált oszcillátorok családjába sorolhatók. Csapadékképződési egyensúly esetén fém-hidroxid vagy fém-szulfid csapadék válik le magas pH-n, ami a pH csökkenésével feloldódik, a fémion szabadabbá válik. Az alumíniumionok oszcillációja a fenti elv alapján megvalósítható: az oszcillátor magas pH-jú tartományában az alumíniumion hidroxidcsapadék formájában van jelen (az alkalmazott oszcillátorok esetén a pH jellemzően nem elég nagy a hidroxokomplex képződéséhez), alacsony pH értéken a fémion szabad formában van; az alumíniumion koncentrációja oszcillál.

Ha ezután a rendszerhez olyan komplexképzőt adunk, amely a magas pH-jú közegben leváló csapadékot nem oldja, de alacsony pH-n a fémionnal komplexet képez, megvalósítható a komplexképző koncentrációjának oszcillációja is. Például ha az előző rendszerhez fluoridionokat adunk, alacsony pH-n kialakul a tetrafluoro-aluminát(III) komplex; magas pH-n – az alumínium-hidroxid leválása miatt – a szabad fluoridionok koncentrációja megnő, tehát a pH oszcillátor által indukáltan oszcillál.



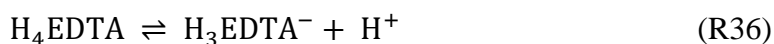
Protonálható ligandum (pl. EDTA) esetén csapadékképződés nélkül megvalósítható a nem vegyértékváltó fémionok oszcillációja: a protonálható komplexképző protonáltsági foka függvényében köti meg a fémionokat. Alacsony pH-n a komplexképző protonálódik, a fémionnal nem tud komplexet képezni; magas pH-n deprotonálódik és datív kötést létesítve megköti azt. A fémion a komplexben kötött és a szabad forma között a pH oszcillátor frekvenciájával oszcillál. A későbbiekben ismertetésre kerülő kalciumion oszcilláció ebbe a csoportba tartozik.

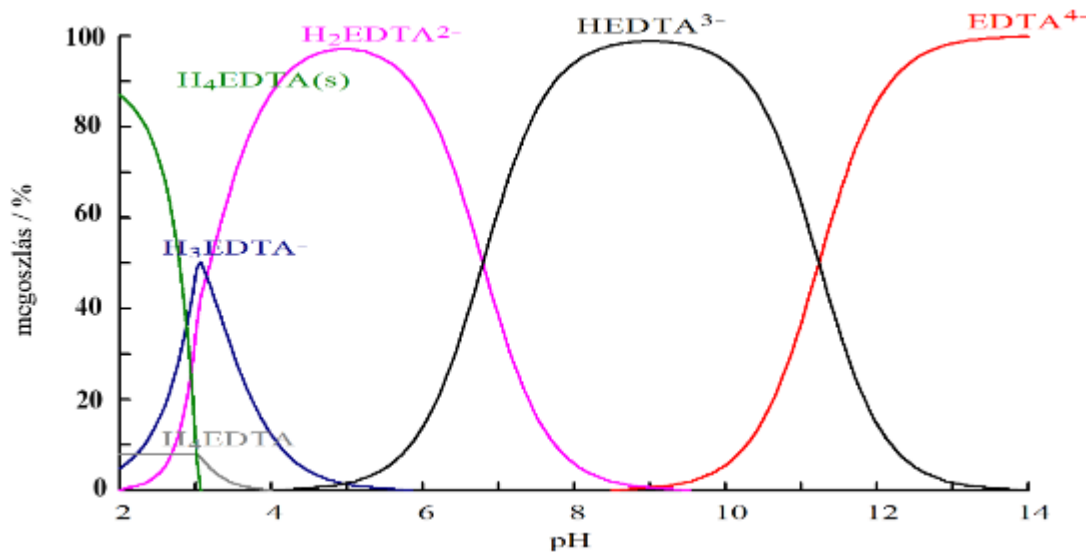
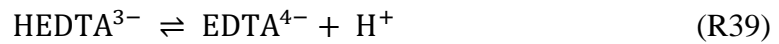
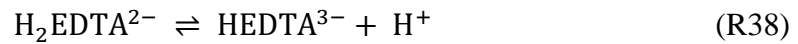
A pH oszcillátorok segítségével vezérelhető a nanorészecskék aggregációja és dezaggregációja, amfifil molekulák micella- és vezikulumképződése, illetve DNS molekulák feltekeredése is.<sup>27</sup> Ezekben is közös vonás a vezérelt folyamatok pH függése.

#### 2.5.4. Kalciumionok indukált oszcillációja

A Landolt-típusú oszcillációk során jelentkező nagy pH változás lehetővé teszi, hogy különböző vezérlési célokra használjuk ezeket a rendszereket. Protonálható komplexképzőt adva az oszcillátorokhoz nem vegyértékváltó fémionok oszcillációja indukálható. Ilyen típusú rendszerek vezérlésére legalkalmasabbak a BS és BSF rendszerek, amelyekben az oszcilláció során nagy a pH változás ( $\Delta\text{pH} = 3-4$ ). Protonálható ligandumként etilén-diamin-tetraacetát ( $\text{EDTA}^{4-}$ ), központi fémionként kalciumion használható: így épül fel a bromát – szulfid – hexaciano-ferrát(II) – etilén-diamin-tetraecetsav – kalciumion (BSFCaEDTA) rendszer.<sup>24-25</sup>

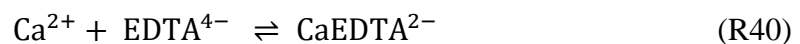
Az  $\text{H}_4\text{EDTA}$  négy karboxilcsoportja deprotonálódhat a BS és BSF rendszerekre jellemző pH intervallumban, ezeket az R36 - R39 egyenletek írják le.

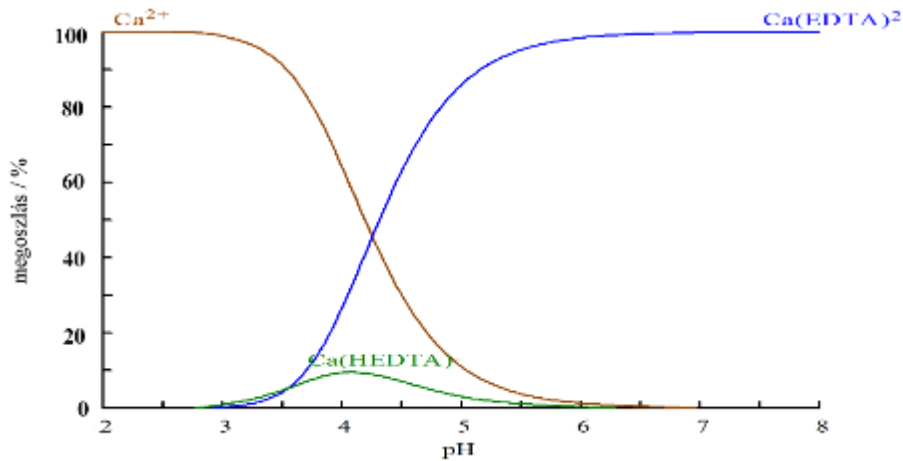




7. ábra. Az EDTA<sup>4-</sup> protonált formáinak megoszlása a pH függvényében

A 7. ábrán látható a különböző specieszek eloszlása a pH függvényében. Kalciumionokkal a deprotonált és az egyszeresen protonált forma képez komplexet az R40 és R41 egyenletek szerint.

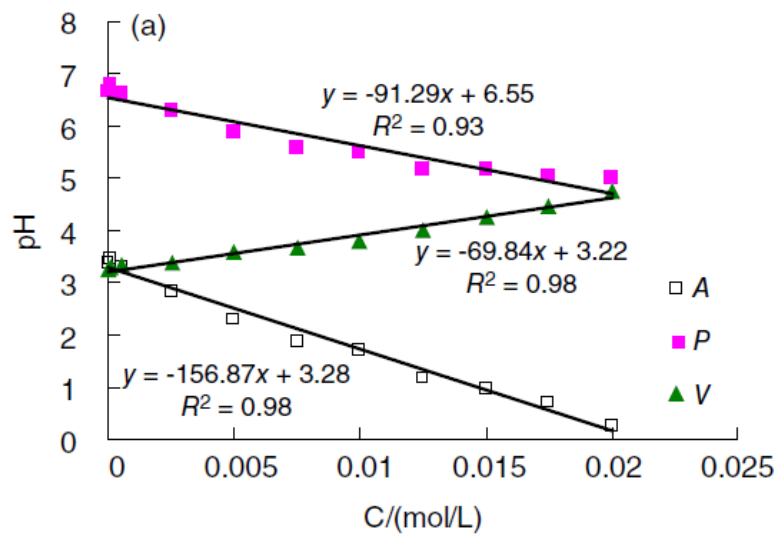




8. ábra. A szabad és EDTA<sup>4-</sup>-hoz kötött kalciumion megoszlása a pH függvényében

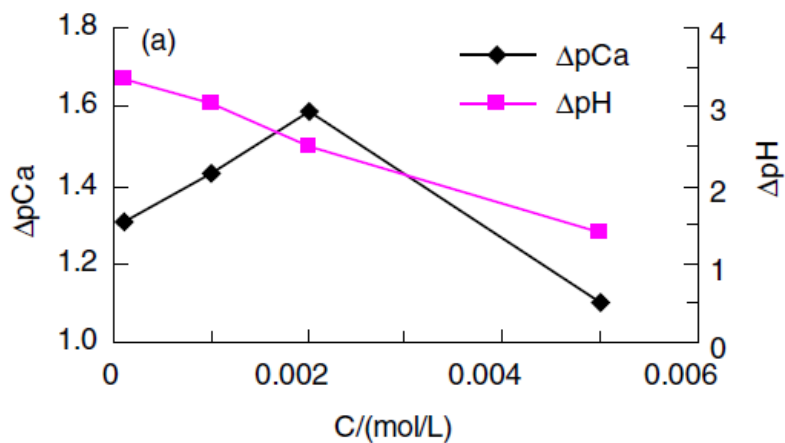
A BS és BSF rendszerek magas, 6 körüli pH-ján már elegendő HEDTA<sup>3-</sup> van jelen az oldatban a kalciumionokkal való komplexképzéshez; alacsony pH-jú állapotban (2-3 körül) a protonálódás miatt felbomlik a komplex és a kalciumionok szabaddá válnak (8. ábra). A pH oszcillátor indukálja a komplex kialakulását, valamint az EDTA<sup>4-</sup> protonálódásán keresztül annak szétesését, így a szabad (EDTA<sup>4-</sup>-hoz és HEDTA<sup>3-</sup>-hoz nem kötött) kalciumionok koncentrációjának oszcillációja megvalósítható.

Vizsgálták az EDTA<sup>4-</sup>-nak és a CaEDTA<sup>2-</sup>-nak az oszcillációra gyakorolt hatását.<sup>28</sup> A H<sub>2</sub>EDTA<sup>2-</sup> (dinátriumsó formájában alkalmazva) hozzáadása csökkentette az oszcilláció amplitúdóját. Ezt és az oszcilláció során mért maximális és minimális pH-t a 9. ábra mutatja be. Az amplitúdó csökkenését lineárisnak találták.



9. ábra. Az  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$  koncentráció ( $C$ ) hatása a BSF reakcióban létrejövő oszcilláció amplitúdójára (A), minimális (V) és maximális (P) pH-jára<sup>28</sup>

Az oszcillátorhoz  $\text{CaEDTA}^{2-}$ -t adva ( $\text{CaNa}_2\text{EDTA}$  formában) a pH- és a kalciumion koncentráció változását vizsgálták. Ebben az esetben a pH amplitúdó a  $\text{CaEDTA}^{2-}$  kiindulási koncentrációjának növelésével gyorsabban csökkent; a kalciumion koncentráció oszcillációjának amplitúdója maximumot mutatott, ami a 10. ábrán látható.

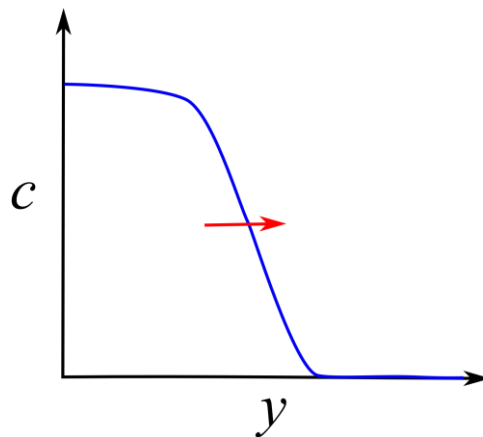


10. ábra. A BSFCaEDTA reakció pH és kalciumion oszcilláció amplitúdójának változása a  $\text{CaEDTA}^{2-}$  koncentrációja ( $C$ ) függvényében<sup>28</sup>

## 2.6. Reakció-diffúzió jelenségek

A nemegyensúlyi rendszerekben kialakuló periodicitás nem csak időbeli, hanem térbeli is lehet, és kialakulhatnak térben és időben egyaránt periodikus jelenségek is (dinamikus mintázatok). Térben periodikus jelenségek létrejöttének feltétele a nemkevert reaktor, amelyben az anyagtranszport csak diffúzió útján történhet. A diffúzió önmagában nem hoz létre periodikus struktúrákat, szükségesek hozzá a megfelelő kémiai reakciók is. Ezért a térben periodikus struktúrák a reakció-diffúzió jelenségek körébe sorolhatók.

Ezekben a rendszerekben a leggyakoribb jelenség a térben terjedő reakciófront kialakulása. A front két oldalán eltérő koncentrációprofillal jellemezhető állapotok vannak. Az  $y$  térkoordináta mentén terjedő frontot a 11. ábra szemlélteti. Autokatalitikus rendszer esetében a reakciófront előtt egy instabil állapot, mögötte stabil állapot van.



11. ábra. Reakció-diffúzió front sematikus képe

Egy reakció-diffúzió front leírására az alábbi általános reakció-diffúzió egyenletrendszer használható:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = f_i(\mathbf{c}_j, k_j) + D_i \nabla^2 c_i \quad (3)$$

ahol  $c_i$  az  $i$ -edik komponens koncentrációja,  $f_i$  az  $i$ -edik komponens termelődését és fogyasztását leíró tag,  $D_i$  az  $i$ -edik komponens diffúziós állandója,  $\nabla^2$  a Laplace operátor

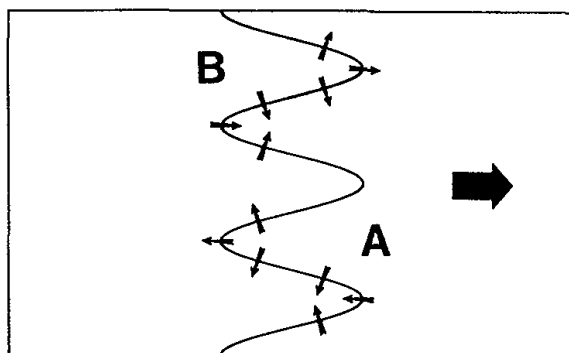
$$\left( \nabla^2 = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} \right).$$

Négyzetes autokatalízis esetén ( $A + B \xrightarrow{k_q} 2 B$  reakcióra) a reakciófront állandósult terjedési sebessége ( $v$ ) a következő egyenlet szerint számítható<sup>29</sup>:

$$v = \frac{dx}{dt} = 2\sqrt{D_B k_q [A]_0} \quad (4)$$

ahol  $D_B$  az autokatalitikus reakcióban képződő B anyagféleség diffúziós állandója,  $k_q$  az autokatalitikus reakció másodrendű sebességi állandója,  $[A]_0$  a nagy feleslegben lévő A reaktáns front előtti koncentrációja.

A front előrehaladása során mikroszkopikus zajok hatására a front alakja torzulhat: előrenyomuló és hátramaradó részek alakulhatnak ki. Az autokatalizátor (B) diffúziója a front stabilizációja irányában hat: az előrenyomuló részekben szerteágazóan diffundál, ott a reakciófront sebessége csökken. A hátramaradó részekben koncentrációja nő a nagyobb részből a kisebb térrészbe történő diffúziója során, ott a front sebessége nő. A reaktánsok (A) diffúziója a frontot destabilizálja: az előrenyomuló részen nagyobb, a hátramaradó részen kisebb koncentrációváltozást okoz, így az előrenyomuló frontszakaszt gyorsítja, a hátramaradót lassítja. A két hatás egymás ellen dolgozik. Abban az esetben, ha a reaktánsok fluxusa dominál az autokatalizátor fluxusával szemben, akkor a front destabilizálódik, haladási irányára merőleges koncentrációgradiens épül ki, amelyet laterális instabilitásnak nevezünk. Ennek kialakulását a 12. ábra szemlélteti.<sup>30</sup>

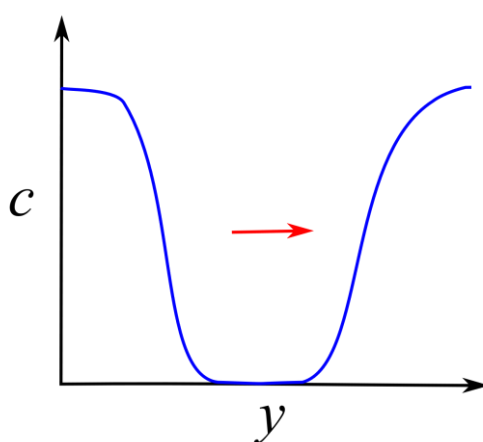


12. ábra. Laterális instabilitás kialakulása frontszakaszon.

„A” a reaktánsokat, „B” az autokatalizátort, a nyilak pedig ezek diffúzióját szemléltetik<sup>30</sup>



Összetettebb viselkedés alakulhat ki az olyan reakció-diffúzió rendszerekben, ahol az autokatalitikus folyamathoz valamilyen negatív visszacsatolás kapcsolódik. Ilyenkor lehetőség van kémiai hullámok kialakulására, amelyek haladása során az autokatalitikus front mögött a rendszer visszatér az eredeti állapotába. Autokatalitikus rendszer esetén a hullám belsejében a reakcióextenzitás eltér az előtte, illetve a mögötte lévő részekétől. Egy ilyen  $y$  térkoordináta mentén haladó hullám sematikus képét mutatja a 13. ábra.



13. ábra. Reakció-diffúzió hullám sematikus képe

A legismertebb példa a reakció-diffúzió hullámok létrejöttére a 2.3.1 fejezetben már említett Belouszov – Zsabotyinszkij reakció. Ez zárt rendszerben is oszcillációt mutat. Nemkevert közegben a periodicitás hullámok formájában jelenik meg (14. ábra). A hullámok általában több pontból indulnak („pacemaker”) és kör alakban terjednek a reakcióelegyben; a kiindulási pont visszatér az eredeti állapotba és onnan szabályos időközönként új hullám indulhat. Ez körkörös mintázatot alakít ki. A hullámok találkozásukkor kioltják egymást, mivel a terjedésükhöz szükséges kémiai állapot megszűnik.



14. ábra. Reakció-diffúzió hullámok a Belouszov – Zsabotyinszkij reakcióban<sup>31</sup>

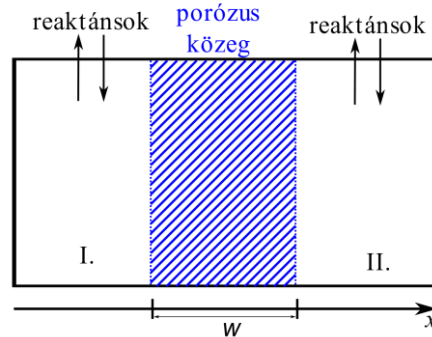
Az időben növekvő koncentrikus körökön kívül ezek megzavarásával spirálok vagy nagy rétegvastagság esetén tekercs alakú hullámok is létrejöhetnek.

### **2.6.1. Reakció-diffúzió jelenségek vizsgálatára alkalmazott reaktorok**

Az oszcilláló reakciók többsége csak nyitott reaktorban mutat oszcillációt. A reaktánsok utánpótlása nemkevert reaktor esetén – ami a reakció-diffúzió jelenségek vizsgálatához szükséges – nem egyszerű. Ehhez szükség van egy diffúzióval táplált térrészre és egy jól kevert folyamatosan táplált térrészre. A megoldás egy porózus közeg, inert hidrogél alkalmazása nemkevert térrészként, amely egy folyamatosan táplált jól kevert térrésszel érintkezik. Az ilyen elrendezés a folyamatos, nemkevert reaktor (CFUR). A hidrogél lehet agaróz, poliakrilamid, poli(vinil-alkohol) stb. A továbbiakban reaktornak magát a hidrogélt tekintem, a CSTR csak a folyamatos reaktáns utánpótlást biztosítja. A reaktorok kialakítása során a megfigyelés iránya fontos: készülhetnek diffúziós anyagtranszport irányára merőleges és azzal párhuzamos megfigyelésre alkalmas kialakítással. A CFUR reaktorok csoportosítása a betáplálási közeggel való érintkezés módja és a megfigyelés iránya szerint történik.<sup>32</sup>

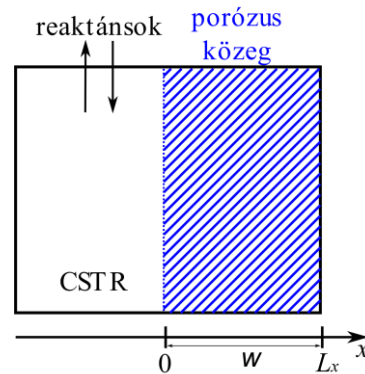
A betáplálás módja szerint megkülönböztetünk egy oldalról táplált (OSFR) vagy két oldalról táplált reaktort (TSFR). TSFR esetén a gél két oldalról érintkezik a betápláló közeggel, ahol általában eltérő reagensek vannak. A gélben folyamatosan keresztirányú koncentrációgradiens lép fel az ellentétes irányú diffúziók következtében. Ebben az

elrendezésben reakció csak a gél belsejében történhet. A TSFR felépítését a 15. ábra mutatja.



15. ábra. Két oldalról táplált reaktor vázlatos rajza. A porózus közeget két oldalról jól kevert folyamatosan táplált térrész (I. és II.) határolja

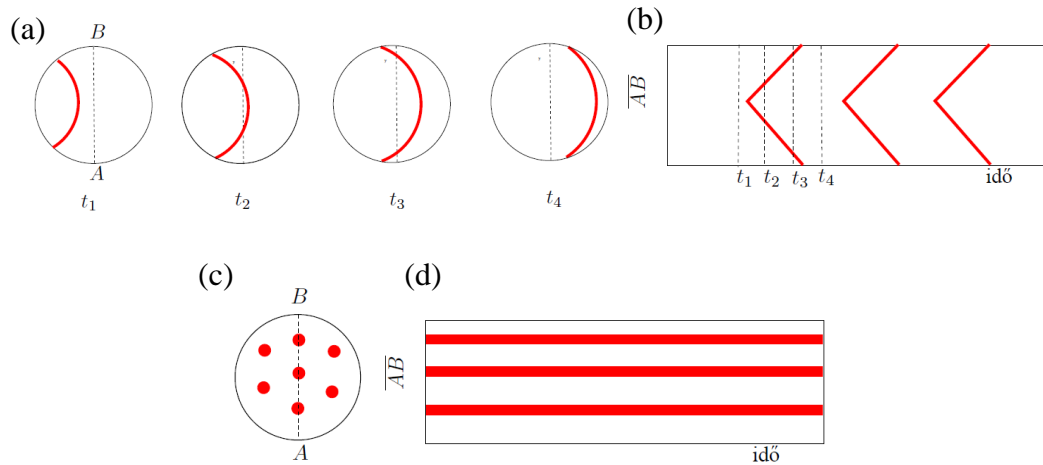
Az OSFR egy felületen érintkezik a betáplálást biztosító CSTR-ral; a másik oldalról átjárhatatlan fal határolja. Ez az elrendezés a 16. ábrán látható.



16. ábra. Egy oldalról táplált reaktor vázlatos rajza. A porózus közeget egyik oldalról egy CSTR, másik oldalról átjárhatatlan fal határolja

A géllal érintkező CSTR-ban a reakcióextenzitást alacsonyan – F állapotban – kell tartani (továbbiakban  $F_{CSTR}$  állapot) ahhoz, hogy számottevő reakció csak a gélben történhessen. Kísérleteimet és szimulációimat OSFR-ban végeztem, a továbbiakban csak az ebben előforduló jelenségeket mutatom be.

Az időbeli és térbeli viselkedés jellemzésének szokásos módja az idő-tér ábra készítése (17. ábra), ami a felvételsorozat egy szakaszát kivágva és időben egymás mellé helyezve készül.



17. ábra. Idő-tér ábra készítése korong alakú OSFR-ben.

(a) A piros vonal egy balról jobbra tartó hullámot szemléltet különböző időpillanatban, (b) a hozzá tartozó – AB szakasz mentén készült – idő-tér ábra. (c) stacionárius mintázat és (d) az annak alapján készült idő-tér ábra.<sup>33</sup>

Az ábrán látható periodikus viselkedés esetén (a) az időtengelyre merőlegesen ismétlődő (b), stacionárius struktúráknál (c) pedig az időtengellyel párhuzamos sávok láthatók (d).

### 2.6.1.1. OSFR matematikai leírása

OSFR szimulációkhoz először a CSTR-ban kialakuló koncentrációviszonyokat kell leírni. Ezt a (5) egyenlet tartalmazza:

$$\frac{dc_{\text{cstr}}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{c}_{\text{cstr}}, k_1, k_2 \dots k_n) + k_0(\mathbf{c}_0 - \mathbf{c}_{\text{cstr}}) \quad (5)$$

ahol a  $\mathbf{c}_{\text{cstr}}$  a CSTR-ben jellemző pillanatnyi koncentráció,  $\mathbf{c}_0$  a betáplálási koncentráció,  $k_0$  a tartózkodási idő reciproka,  $k_1, k_2, \dots, k_n$  a megfelelő kinetikai paraméterek. Az OSFR ezek után a (6-8) egyenletekkel modellezhető

$$\partial_t \mathbf{c} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, k_1, k_2 \dots k_n) + \mathbf{D}\Delta \mathbf{c} \quad (6)$$

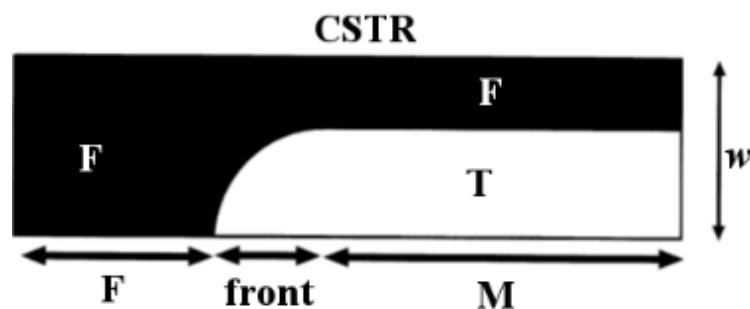
$$\mathbf{c}(x = 0) = \mathbf{c}_{\text{cstr}} \quad (7)$$

$$(\partial_x \mathbf{c})_{x=L_x} = 0 \quad (8)$$

ahol  $\mathbf{c}$  a porózus közegben kialakuló koncentrációk,  $\mathbf{D}$  a diffúziós együtthatók mátrixa.<sup>34</sup> A porózus közeg és a CSTR határán ( $x = 0$ ) alkalmazható a Dirichlet-peremfeltétel (7), tehát nincs koncentrációkülönbség a CSTR és a vele közvetlenül érintkező pont koncentrációja között. A porózus közeg és az átjárhatatlan fal határán ( $x=w$ ) a Neumann-peremfeltétel alkalmazható (8): a fal határán nincs részecskeáramlás.

### 2.6.2. Térbeli bistabilitás és oszcilláció

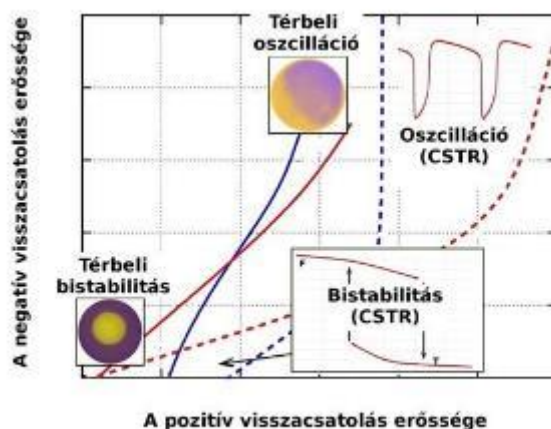
Az autokatalitikus reakciók a CSTR F állapota mellett OSFR-ban két eltérő koncentrációprofilal jellemezhető stabil állapotot eredményezhetnek. Az egyik állapotban a reakcióextenzitás kicsi, a koncentrációk a  $w$  vastagságú gél teljes egészében a CSTR koncentrációihoz hasonlóak, attól csak kis mértékben térnek el. Ezt áramlási, F állapotnak nevezzük. A másik állapotban a gél CSTR-hoz közeli részén a reakcióextenzitás kicsi, mivel a CSTR-ban kialakult összetétel szabja meg a gél ezen oldalán érvényes peremfeltételt. A gél CSTR-ral szemközi oldalon nagy a reakcióextenzitás, ez a CSTR-tól távolodva megnő, tehát a gél két szemközi oldalán eltérőek a komponensek koncentrációi. Ezt az állapotot kevert (M) állapotnak nevezzük. A két állapotot és a közöttük létrejövő frontot a 18. ábra mutatja a diffúzió irányára merőleges irányból.<sup>35</sup>



18. ábra. A gél két állapotát bemutató sematikus rajz közöttük a reakció-diffúzió fronttal<sup>34</sup>

A két állapot stabilitásának paramétertartománya átfedhet, amit térbeli bistabilitásnak nevezünk. Ez a nemegyensúlyi fázisdiagrammon látható (lásd 19. ábra).

Megfelelő negatív visszacsatolás hozzáadásával periodikus kémiai hullámok alakíthatók ki a reakció-diffúzió rendszerben. Ekkor a gél egy belső pontján a koncentrációk periodikusan változnak, oszcillálnak. A csillapítatlan oszcilláció fenntartásához a reaktánsok folyamatos betáplálása szükséges diffúzió útján a CSTR-ból. Az OSFR-ben felvett fázisdiagram – a CSTR-ban felvetthez hasonlóan – kereszt alakú. A negatív visszacsatolás erősségét növelve a térbeli bistabilitás tartománya szűkül, majd megjelenik a térbeli oszcilláció, ezt mutatja be a 19. ábra.



19. ábra. Egy pozitív és negatív visszacsatolást tartalmazó kémiai oszcillátor jellemző nemegyensúlyi fázisdiagramja CSTR-ban (szaggatott vonal) és OSFR-ban (folytonos vonal)<sup>32</sup>

Kémiai negatív visszacsatolás nélkül is kialakulhat térbeli oszcilláció. Ehhez az autokatalízisért felelős részecske diffúziós sebességének nagyobbak kell lennie a többi komponens diffúziós sebességénél, amit hosszú hatótávú aktivációnak nevezük.<sup>36</sup> Ezt a feltételt a hidrogénion autokatalitikus rendszerek teljesítik, mivel a hidrogénion diffúziós állandója vizes közegben többszöröse a többi szerves ionénak. Az oszcilláció során az autokatalitikusan termelődő hidrogénion gyorsabban diffundál, mint az autokatalitikus reakcióhoz szükséges további reagensek, a reakció lelassul, a hidrogénion koncentráció helyileg lecsökken és F állapotba megy át a porózus közeg. Kísérletileg a Landolt-típusú

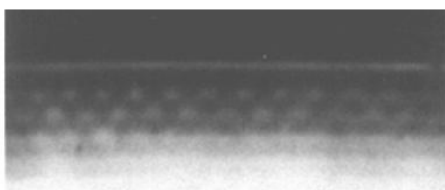
pH oszcillátorokkal, a jodátion – szulfítion reakcióban állítottak elő a hosszú hatótávú aktiváció segítségével térbeli oszcillációt.<sup>37-39</sup>

### 2.6.3. Mintázatképződés

1952-ben Alan Turing „The chemical basis of morphogenesis” című cikkében matematikailag levezette, hogy egy reakció-diffúzió rendszerben homogén instabil állapotból kiindulva kialakulhatnak szabályos térbeli struktúrák.<sup>40-42</sup> Megmutatta, hogy egy kétváltozós (a változókat Turing morfogéneknek nevezte) lineáris reakció-diffúzió rendszerben hat különböző stacionárius vagy oszcilláló állapot jöhet létre. Közülük a legérdekesebb a véges hullámhosszú stacionárius állapot; ezt ma Turing mintázatnak nevezzük. A különböző kémiai rendszerekben létrejövő struktúráknak saját hullámhossza van, kialakulásukhoz a két morfogén eltérő diffúziós sebessége szükséges.

Prigogine és munkatársai felismerék, hogy az instabil állapot fenntartásához a rendszert egyensúlytól távol kell tartani. A stacionárius mintázatok előállításához szükség van legalább egy pozitív és negatív visszacsatolás jelenlétére a reakció-diffúzió rendszerben, továbbá az ezekért felelős részecskéknek eltérő diffúziós állandóval kell rendelkezniük.<sup>43-45</sup>

Turing struktúrákat kémiai reakció-diffúzió rendszerekben csak a 1990-es évek elején sikerült előállítani a klorit – oszcillátorok családjába tartozó klorit – jodidion – malonsav (CIMA) rendszerben<sup>46</sup> (lásd 20. ábra). Ehhez az eddigiekhez képest új speciális kialakítású reaktort, TSFR-t, a láthatóvá tételhez keményítőt használtak.



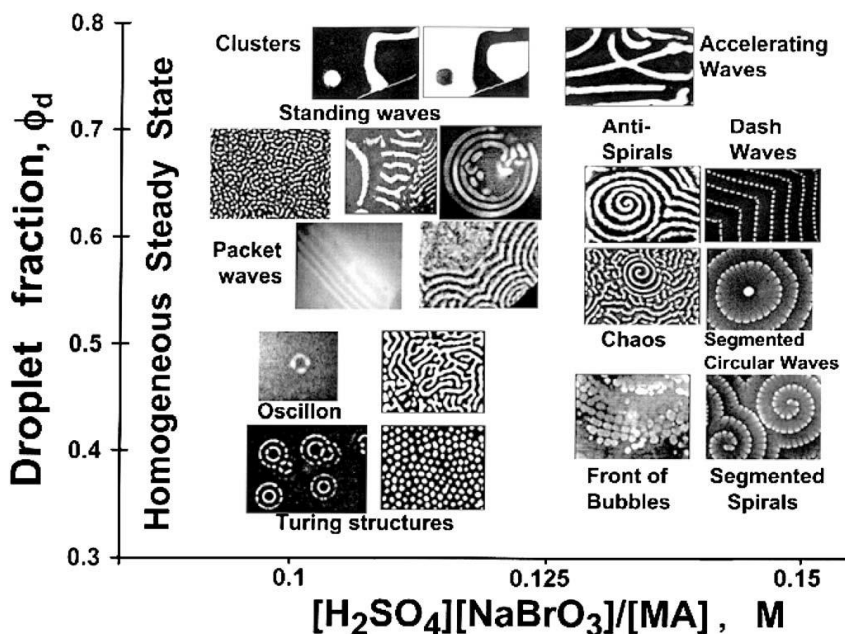
20. ábra. Az első Turing mintázatok egyike a klorit – jodidion – malonsav (CIMA) reakció-diffúzió rendszerben.<sup>46</sup> A sötétebb részeken a jód-keményítő komplex koncentrációja nagy (nagy reakcióextenzitás), a világosokon kicsi (kis reakcióextenzitás). A kis reakcióextenzitású részek elhatárolt szigetei figyelhetőek meg stacionáriusan a nagy reakcióextenzitású részbe ágyazódva; ezek hexagonális szimmetriát mutatnak.

Lengyel és Epstein numerikus szimulációi szerint az inhibitoroknak legalább egy nagyságrenddel nagyobb diffúziós sebességgel kell rendelkezni stacionárius mintázatok előállításához. Ezt hosszú hatótávolságú inhibíciónak nevezzük.<sup>47</sup>

Vizes oldatban a szerves ionok diffúziós együtthatója  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  körüli; lényegesen csak a hidrogén- illetve hidroxidionoké nagyobb. A diffúziós sebességek szétválasztására az irodalomban két módszert írtak le. Az első a makromolekulákkal való reverzibilis komplexképzés.<sup>48</sup> A makromolekulák méretüknél fogva alacsonyabb diffúziós koefficienssel rendelkeznek, mint a kisméretű ionok és az ionok megkötésével azok mozgékonyasága csökkenthető. A CIMA reakció során keletkező trijodidion az indikátorként használt keményítővel komplexet képez, a trijodidion effektív diffúziós koefficiense lecsökken, így lehetőség van mintázatok kialakulására.

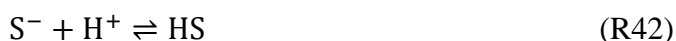
A másik módszerben a vizes közeget víz az olajban (V/O) típusú mikroemulzióra cserélik. Felületaktív anyagként nátrium-bisz(2-etilhexil)szulfoszukcinátot használnak, ami a Belouszov – Zsabotyinszkij reakcióban sikeresen alkalmazható<sup>49-50</sup>. Ezt BZ-AOT rendszernek nevezik. A vizes közegben megy végbe a kémiai reakció. Az anyagtranszport az olajfázison keresztül történhet, itt az apoláros molekulák – a  $\text{BrO}_2^-$  és a  $\text{Br}_2$  – gyorsan átdiffundálhatnak, míg a poláris molekulák esetén ehhez több idő szükséges. A rendszer változatos viselkedést mutat: lokalizált stacionárius struktúrák („kémiai memória”), oszcilláló foltok, lokalizált hullámok, céltábla, illetve spirál hullámok és stacionárius mintázatok is előállíthatók. Ezek a 21. ábrán láthatók.





21. ábra. A Belousov – Zsabotyinszkij aeroszol OT rendszerben leírt reakció-diffúzió jelenségek és azok kialakulásának függése a kontrollparamétereiktől<sup>49</sup>

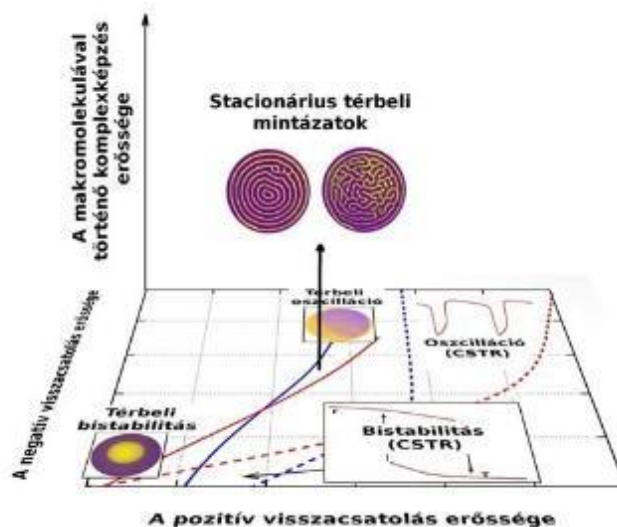
A pH oszcillátorok alkalmazásával Swinney és munkatársai 1993-ban állítottak elő OSFR-ban stacionárius mintázatokat a FIS reakcióban.<sup>41</sup> Ezeket az eredményeket más kutatócsoportoknak 2008-ig nem sikerült reprodukálniuk. De Kepper és munkatársai más kísérleti körülményeket alkalmazva tudtak hasonló mintázatot előállítani.<sup>48</sup> A sikertelenség magyarázata az eltérő minőségű porózus közeg használatában rejlik: a Swinney csoport által alkalmazott poliakrilamid (PMA) gél részleges hidrolízise folytán kontrollálhatatlan módon karboxilcsoportok váltak szabaddá a gélben, amelyek reverzibilisen megkötötték az autokatalitikus hidrogénionokat. A körülmények kontrollálhatóságát így a kísérletek reprodukálhatóságát De Kepper kutatócsoportja úgy oldotta meg, hogy PMA helyett kellőképpen inert hidrogélt, agarózt alkalmaztak, illetve szabad karboxilcsoportokat tartalmazó makromolekulát – poliakrilátiont – adtak a rendszerhez. Ez reverzibilisen megköti a reakcióban termelődő autokatalitikus részecskét, a hidrogéniont.



A képződő poliakrilsav diffúziós állandója jelentősen elmarad a kisméretű ionokhoz és molekulákhoz képest; így az autokatalizátor és a többi részecske (legfőképpen az

inhibícióért felelős részecske) diffúziós sebessége szétválík és létrejöhetnek stacionárius mintázatok.

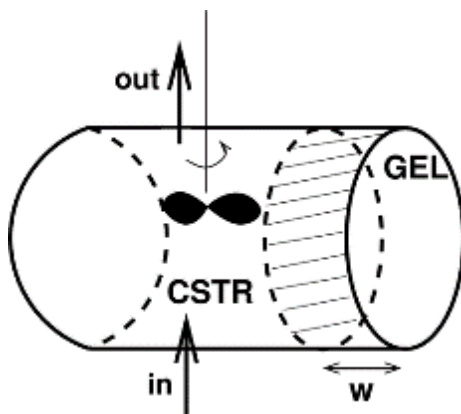
A kutatócsoport kidolgozott egy tervező módszert Turing mintázatok előállítására, amelyet a 22. ábra szemléltet. Az első lépés a CSTR-ban való nemegyensúlyi fázisdiagram felvétele, a pozitív és negatív visszacsatolás erősségének paramétersíkjában. A kontrollparaméterek az autokatalitikus és negatív visszacsatolásért felelős részecske betáplálási koncentrációi, a tartózkodási idő és a hőmérséklet lehetnek. A CSTR-beli viselkedés megismerése után a következő lépés OSFR-ban a térbeli bistabilitás és oszcilláció feltérképezése. A negatív visszacsatolás erősségének növelésével a bistabilitás paramétertartománya szűkül, majd megjelenik a térbeli oszcilláció. OSFR-ban fontos kontrollparaméter a porózus közeg vastagsága, annak növelése a pozitív visszacsatolást erősíti. Mintázatok előállításához szükség van egy harmadik kontrollparaméterre a diffúziós sebességek szétválasztásához; ez általában a makromolekulás anyag koncentrációja.<sup>51-52</sup>



22. ábra. Egy pozitív és negatív visszacsatolást tartalmazó kémiai oszcillátor jellemző nemegyensúlyi fázisdiagramja CSTR (szaggatott vonal) és OSFR (folytonos vonal) esetén, illetve a makromolekulás komplexképző hatása.<sup>32</sup> A makromolekulával történő komplexképzés erőssége a jellemzően feleslegben alkalmazott komplexképző koncentrációjának és a komplex képződésének egyensúlyi állandójának szorzatával jellemezhető.

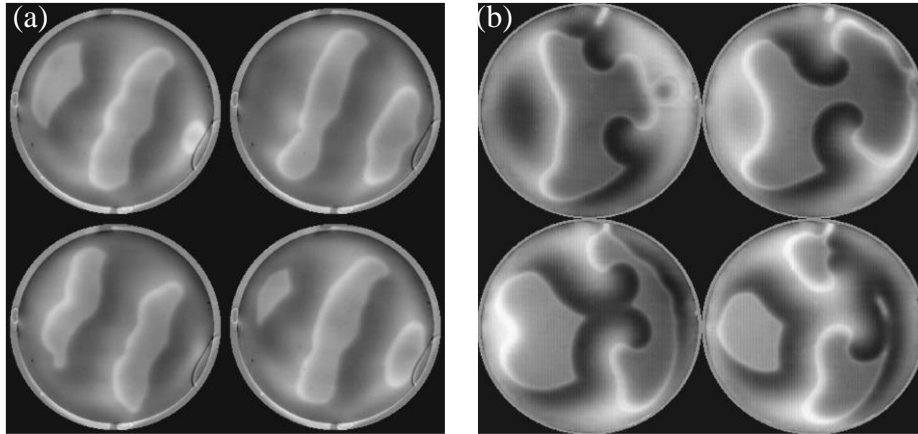
### 2.6.3.1. Mintázatok Landolt-típusú reakció-diffúzió rendszerekben

A módszert sikerrel alkalmazták reakció-diffúzió mintázatok előállítására Landolt-típusú oszcillátorokban. Az alkalmazott OSFR vázlatát a 23. ábra mutatja. Porózus közegként 1,5 – 4 % agaróz gélt alkalmaztak, 0,5-1 mm vastagságú korong formájában. A korong egy oldalról érintkezett egy CSTR-ral, ahonnan a reagensek diffúzióval kerültek a gélskorongba. A megfigyelés a diffúziós anyagtranszport irányával párhuzamosan történt, ellentétes irányból megvilágítást alkalmazva. A mintázatokat pH indikátor segítségével tették láthatóvá.



23. ábra. A kísérletekhez használt korong alakú gélt tartalmazó OSFR vázlata

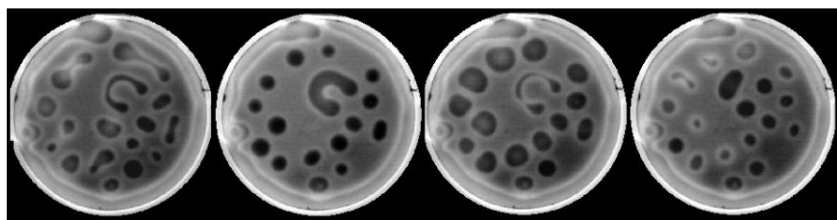
Elsőként a FIS pH oszcillátorral állítottak elő stacionárius mintázatokat brómtimolkék pH indikátor használatával.<sup>53</sup> A képeken világos szín jelzi az alacsony pH-jú, M állapotú, a sötét a magas pH-jú, F állapotú területeket. A [hexaciano-ferrát(II)]-ion koncentrációjának növelésével térbeli oszcillációt, hullámokat állítottak elő. Egyszerű esetben a gél pereméhez közeli részről M állapotú front indul ki, amely növekszik és terjed, ez a + front. Mögötte a gél visszatér F állapotba, ez a – front (24. ábra a).



24. ábra. Hullámok a FIS reakció-diffúzió rendszerben<sup>53</sup>

Kísérleti körülmények:  $\tau = 220$  s,  $[\text{KIO}_3]_0 = 75$  mM,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 89$  mM,  
 $[\text{NaPAA}]_0 = 0$  mM,  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 20$  mM, (a)  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2,86$  mM,  
 (b)  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2,92$  mM. Képek között eltelt idő: (a) 6 min; (b) 4 min.

Nagyobb kiindulási hidrogénion-koncentráció esetén spirális M állapotú hullám kialakulását tapasztalták. Ez az ellentétes frontok kapcsolódása által létrehozott szingularitás (24. ábra b). Poliakrilát anion hozzáadásával a stacionárius struktúrák felé tolódott a rendszer. Megfigyelték labirintus mintázatok létrejöttét F állapotból: kialakult egy M állapotú terület, ebből M állapotú fonalak jelentek meg, amelyek növekedtek, majd a mintázat stacionáriussá vált. A hidrogénion-koncentráció növelésének hatására dinamikus F állapotú foltok jelentek meg; ezek osztódhattak, eltűnhettek és pulzálhattak, ahogy a 25. ábra mutatja.

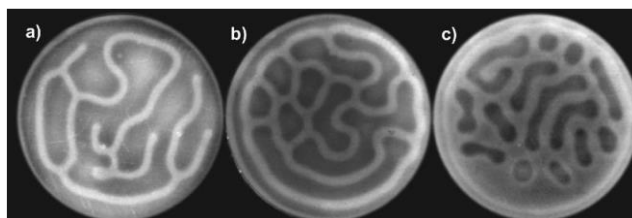


25. ábra. Dinamikus F állapotú foltok a FIS reakció-diffúzió rendszerben<sup>53</sup>

Kísérleti körülmények:  $\tau = 220$  s,  $[\text{KIO}_3]_0 = 75$  mM,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 89$  mM,  
 $[\text{NaPAA}]_0 = 2,0$  mM,  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 20$  mM,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,09$  mM.

Képek között eltelt idő: 8 min.

Poliakrilátion jelenlétében egy kritikus [hexaciano-ferrát(II)]-ion koncentrációig F vagy M állapot, magasabb koncentrációknál mintázatok kialakulását figyelték meg. A koncentráció emelésével az M állapotú szálak elágazásainak száma növekedett, majd F állapotú foltokból álló mintázat jelent meg. Ez látható a 26. ábrán.

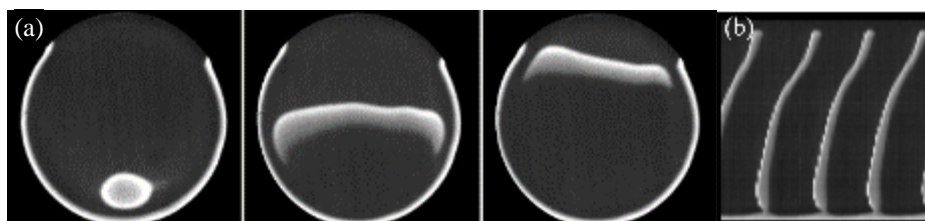


26. ábra. Stacionárius mintázatok FIS reakció-diffúzió rendszerben különböző [hexaciano-ferrát(II)]-ion koncentrációknál<sup>53</sup>

Kísérleti körülmények:  $\tau = 220$  s,  $[\text{KIO}_3]_0 = 75$  mM,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 89$  mM,  $[\text{NaPAA}]_0 = 4,0$  mM,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2,86$  mM, a)  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 15$  mM, b)  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 25$  mM, c)  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 30$  mM.

A rendszerben az M állapotban trijodidionok is megjelennek, ezek poli(vinil-alkohol)-lal piros komplexet képeznek, ez alapján is indikálható az M állapot.

A TuIS rendszerben brómkrezolzöld pH indikátort használtak, a képeken sötét szín jelzi az F állapotú (magas pH-jú), világos az M állapotú (alacsony pH-jú) területeket.<sup>54</sup> Az oszcilláció itt alacsony pH-jú hullámokként jelent meg, amelyek a gél egy pontjáról kiindulva végighaladtak az egész gélen.

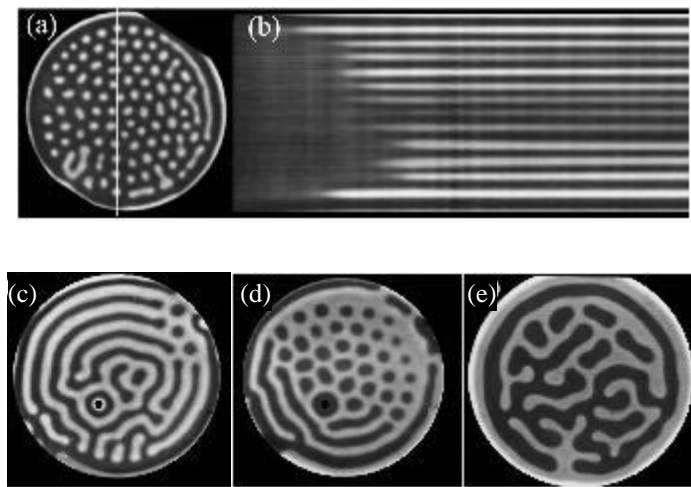


27. ábra. Reakció diffúzió hullám a TuIS rendszerben és annak idő-tér ábrája<sup>54</sup>

Kísérleti körülmények:  $\tau = 240$  s,  $[\text{KIO}_3]_0 = 75$  mM,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 89$  mM,  $[\text{NaPAA}]_0 = 0$  mM,  $[\text{Tu}]_0 = 5$  mM,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,39$  mM.

Képek között eltelt idő: 3 min.

A 27. ábra (b) része az oszcilláció idő-tér ábrája: a függőleges átmérőn időben bekövetkező változást ábrázolja. Poliakrilátiont adva a rendszerhez a kiindulási tiokarbamid- és hidrogénion-koncentrációtól függően különböző stacionárius struktúrák alakultak ki. A 28. ábra (a) része a hexagonális elrendezésű Turing-mintázatot mutatja: M állapotú stacionárius foltok az F állapotú háttérben hatszöges elrendezésben. Az ábra (b) része ennek a fehér vonal mentén készült idő-tér ábrája: a kör alakú foltok egymás után tűntek elő, majd időben állandóak maradtak.



28. ábra. Stacionárius mintázatok a TuIS reakció-diffúzió rendszerben<sup>51</sup>

Kísérleti körülmények:  $\tau = 240$  s,  $[\text{KIO}_3]_0 = 75$  mM,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 89$  mM,

(a), (b):  $[\text{NaPAA}]_0 = 12$  mM,  $[\text{Tu}]_0 = 5,0$  mM,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,54$  mM,

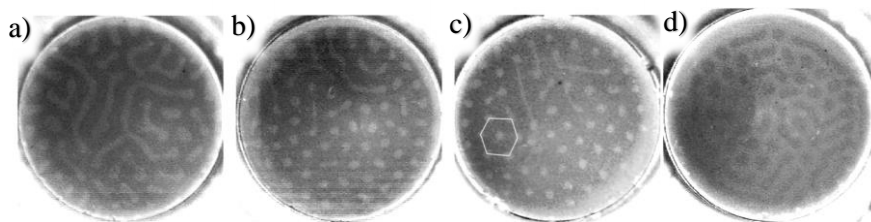
(c):  $[\text{NaPAA}]_0 = 6$  mM,  $[\text{Tu}]_0 = 4,5$  mM,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,60$  mM,

(d):  $[\text{NaPAA}]_0 = 6$  mM,  $[\text{Tu}]_0 = 4,5$  mM,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,63$  mM,

(e):  $[\text{NaPAA}]_0 = 12$  mM,  $[\text{Tu}]_0 = 3,0$  mM,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,36$  mM.

Az ábra (c) része csíkos, a (d) kevert módusú labirintus mintázatot, az (e) F állapotú, M háttérű, szintén hexagonális elrendeződésű stacionárius mintázatot mutat, amelyek kialakulása a tiokarbamid, a kiindulási sav és a poliakrilát koncentrációjától függ.

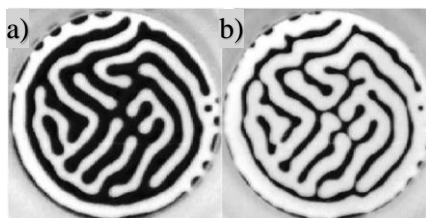
A IST reakció-diffúzió rendszerben szintén brómkrezolzöld pH indikátort, a trijodidion vizualizálására pedig keményítő indikátort használtak.<sup>55</sup> Poliakrilát hiányában hullámok, jelenlétében labirintus és hatszöges elrendezésű Turing mintázatok kialakulását tapasztalták. A stacionárius mintázatok a 29. ábra mutatja.



29. ábra. Stacionárius mintázatok az IST reakció-diffúzió rendszerben<sup>55</sup>

Kísérleti körülmények:  $[\text{KIO}_3]_0 = 75 \text{ mM}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 226,5 \text{ mM}$ , a-c)  $\tau = 105 \text{ s}$ ,  
 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 9,08 \text{ mM}$ , a)  $[\text{NaPAA}]_0 = 1,50 \text{ mM}$ ,  
 b)  $[\text{NaPAA}]_0 = 2,25 \text{ mM}$ , c)  $[\text{NaPAA}]_0 = 3 \text{ mM}$ ; d)  $\tau = 143 \text{ s}$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 25 \text{ mM}$ ,  
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 11,9 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaPAA}]_0 = 2,25 \text{ mM}$ .

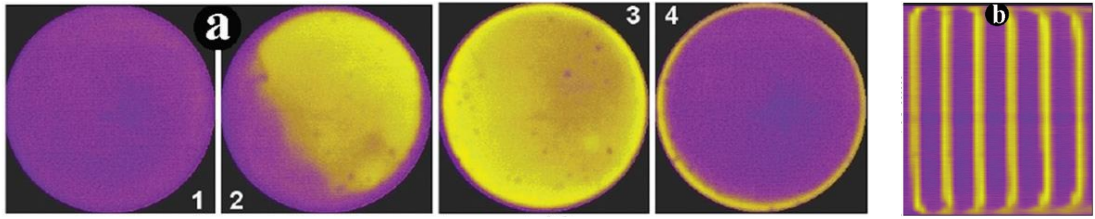
Keményítő indikátor jelenlétében (2,5-5 g/l) poliakrilátion hiányában is labirintusmintázatok jelentek meg. A IS reakció az (R24) és (R25) egyenletek szerint a hidrogénionon kívül jodidionra is autokatalitikus. A Duschman reakcióban képződő trijodidion a keményítővel kék komplexet képez, így a jodidionok diffúziós sebessége lecsökken és mintázat jöhet létre. Az így keletkezett stacionárius struktúrák láthatók a 30. ábrán.



30. ábra. Stacionárius mintázatok az IST reakció-diffúzió rendszerben<sup>55</sup>

Kísérleti körülmények:  $[\text{KIO}_3]_0 = 75 \text{ mM}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 226,5 \text{ mM}$ ,  
 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 9,08 \text{ mM}$ ,  $[\text{keményítő}]_0 = 6,25 \text{ g dm}^{-3}$ ,  
 a)  $\tau = 105 \text{ s}$ , b)  $\tau = 78,7 \text{ s}$ .

A HPSF reakció-diffúzió rendszerben brómkrezolbíbor indikátort használtak. A képeket az indikátor színeinek megfelelően újrászínezték, a lila szín jelöli az F, a sárga az M állapotú területeket.<sup>56</sup> A térbeli oszcilláció – a perem menti terület kivételével – a gél egészen egységesen halad végig (31. ábra (a) rész). A periodicitás jól látható az idő-tér ábrán (31. ábra (b) rész).

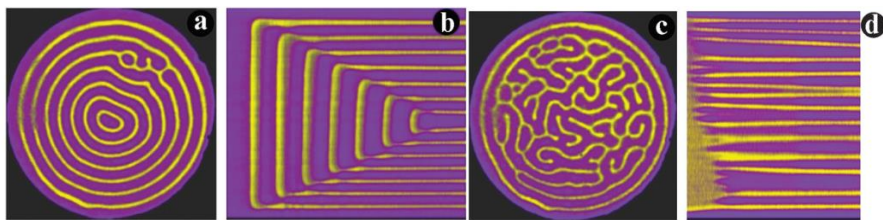


31. ábra. Térbeli oszcilláció és a hozzá tartozó idő-tér ábra a HPSF reakció-diffúzió rendszerben<sup>56</sup>

Kísérleti körülmények:  $\tau = 380$  s,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25$  mM,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 14$  mM,  
 $[\text{NaPAA}]_0 = 0$  mM,  $[\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 7,0$  mM,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,400$  mM.

Képek között eltelt idő: a) 1 min.

Nátrium-poliakrilát hatására itt is kialakultak stacionárius mintázatok. Az 32. ábra a része az oszcilláció során létrejövő stacionárius céltáblamintázatot mutatja be, a b rész ennek idő-tér ábrája. A térbeli oszcilláció során a gél közepéről induló M hullám után M állapotú szál marad meg gyűrű alakban a gél pereme mentén. A következő hullám az előzővel megegyező helyről indul és az alacsony pH-jú szál által határolt területen belül terjed, majd attól megfelelő távolságra stacionáriussá válik. Ugyanilyen paraméterek esetén labirintusmintázat kialakulását is tapasztalták (32. ábra c és d rész)



32. ábra. Stacionárius mintázatok (a, c) és a hozzájuk tartozó idő-tér ábrák (b, d) a HPSF reakció-diffúzió rendszerben<sup>56</sup>

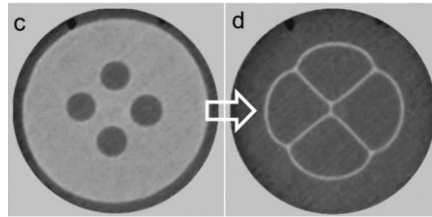
Kísérleti körülmények:  $\tau = 380$  s,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25$  mM,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 14$  mM,  
 $[\text{NaOH}]_0 = 0,1$  mM,  $[\text{NaPAA}]_0 = 1,0$  mM,  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 8,00$  mM,

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,290$  mM. a, b:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,260$  mM,

c, d:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,300$  mM által kialakított állapotból (sorrendben F és M állapot) történt a kiindulási kénsav koncentrációjának változtatása.



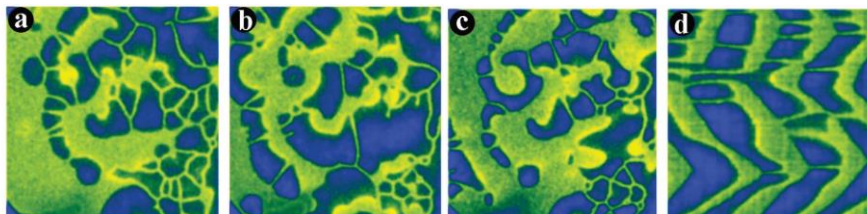
A rendszer egyik fontos tulajdonsága a már említett fényérzékenység. Az M állapotú gélt megfelelő hullámhosszú fényel megvilágítva – front, azaz F állapot indukálható. Poliakrilát jelenlétében M állapotú stabil filament struktúra marad vissza, ezt mutatja a 33. ábra négy pontos perturbáció esetén. A visszamaradó stabil filament 120°-os elágazásokat alakított ki.<sup>57</sup>



33. ábra. Négy pontos perturbáció hatására kialakult stacionárius struktúra a HPSF reakció-diffúzió rendszerben<sup>57</sup>

Kísérleti körülmények:  $\tau = 380$  s,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25$  mM,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 14$  mM,  
 $[\text{NaOH}]_0 = 0,1$  mM,  $[\text{NaPAA}]_0 = 2,0$  mM,  $[\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 5,70$  mM,  
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,257$  mM. Képek között eltelt idő: 90 min.

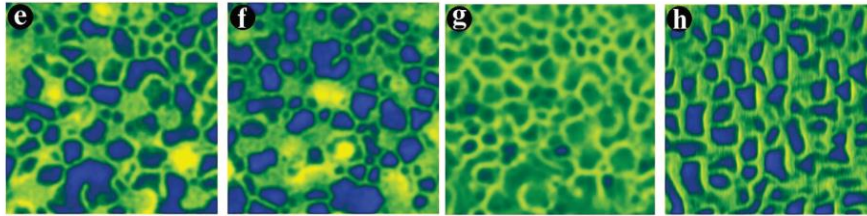
A HPSC rendszerben brómfenolkék indikátort használtak. A képeken kék szín jelöli a magasabb, sárgászöld az alacsonyabb pH-kat, az F és M állapotot. A rendszerben az M hullámok mögött kvázistatikus M szálak maradtak vissza a következő hullámig, ezt mutatja a 34. ábra. Az idő-tér ábrán ((d) rész) látszik a periodikus viselkedés és az M szálak.



34. ábra. Komplex oszcilláció a HPSC reakció-diffúzió rendszerben (a-c) és annak idő-tér ábrája (d) <sup>56</sup>

Kísérleti körülmények:  $\tau = 380$  s,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25$  mM,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 14$  mM,  
 $[\text{NaOH}]_0 = 0,1$  mM,  $[\text{NaPAA}]_0 = 0$  mM,  $[\text{NaHCO}_3]_0 = 1,00$  mM,  
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,321$  mM,  $[\text{BTK}]_0 = 0,054$  mM. A képek között eltelt idő: 4,5 min.

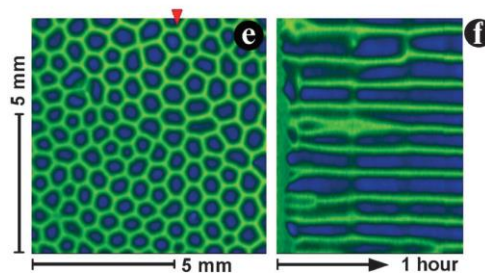
A hidrogén-karbonát-ion koncentrációjának növelésével a szálak vastagsága nő, az M állapotú részek aránya csökken és ez nemperiodikus oszcillációs állapothoz vezet (35. ábra).



35. ábra. Hálózat és nemperiodikus oszcilláció a HPSC reakció-diffúzió rendszerben (e-g) és annak idő-tér ábrája (h) <sup>56</sup>

Kísérleti körülmények:  $\tau = 380$  s,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25$  mM,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 14$  mM,  $[\text{NaOH}]_0 = 0,1$  mM,  $[\text{NaPAA}]_0 = 0$  mM,  $[\text{NaHCO}_3]_0 = 1,29$  mM,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,330$  mM,  $[\text{BTK}]_0 = 0,054$  mM. A képek között eltelt idő: 140 s.

Poliakrilátion jelenlétében stacionárius hexagonális struktúrák alakulhattak ki (36. ábra).

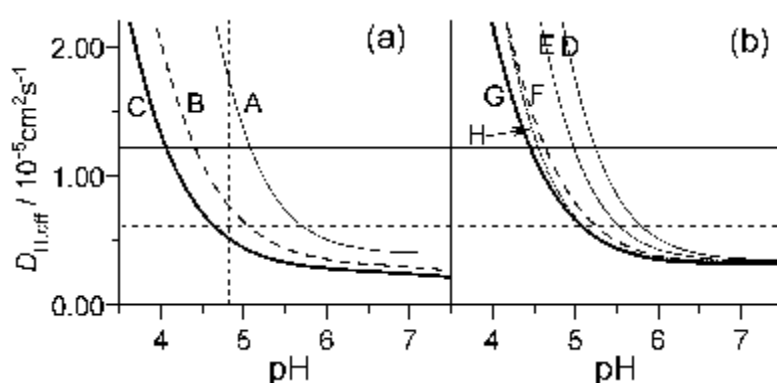


36. ábra. Stacionárius mintázat a HPSC reakció-diffúzió rendszerben (e) és annak idő-tér ábrája (f) <sup>56</sup> Kísérleti körülmények:  $\tau = 380$  s,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25$  mM,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 14$  mM,  $[\text{NaOH}]_0 = 0,1$  mM,  $[\text{NaPAA}]_0 = 0,43$  mM,  $[\text{NaHCO}_3]_0 = 1,29$  mM,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,337$  mM,  $[\text{BTK}]_0 = 0,10$  mM. A képek között eltelt idő: 4,5 min.

A HPSC rendszerben létrejövő komplex jelenségek megértéséhez a hidrogénion effektív diffúziós sebességét a következő képlet segítségével számították <sup>56</sup>:

$$D_{H^+,eff} = \frac{D_{H^+} + D_{HInd} \frac{[HInd]}{[H^+]} + D_{HPAA} \frac{[HPAA]}{[H^+]}}{1 + \frac{[HAg]}{[H^+]} + \frac{[HInd]}{[H^+]} + \frac{[HPAA]}{[H^+]}} \quad (9)$$

A  $D_{H^+}$  a hidrogénion,  $D_{HInd}$  a protonált indikátor,  $D_{HPAA}$  a poliakrilsav diffúziós koefficiense;  $[HInd]$ ,  $[HPAA]$ ,  $[HAg^+]$  a protonált indikátor, a poliakrilsav, és a protonált agaróz egyensúlyi koncentrációi. A képletben a protonált agaróz diffúziós együtthatója nem szerepel, mivel az nem diffundál. A szulfition protonált formái sem szerepelnek az egyenletben, mert azok koncentrációi az M állapotban a gél belsejében kicsik. Stacionárius struktúrák megjelenése abban az esetben várható, ha a  $D_{H^+,eff}/D_{HSO_3^-} \leq 1/2$ ; tehát  $D_{HSO_3^-} = 1,2 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  esetén a hidrogénion diffúziós koefficiense  $D_{H^+,eff} \leq 0,6 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  határ alá csökken.



37. ábra. A hidrogénion számított effektív diffúziós állandója a pH függvényében a HPSF (a) és HPSC (b) reakció-diffúzió rendszerben. <sup>56</sup>

A 37. ábra (a) része a HPSF reakció-diffúzió rendszerben az effektív diffúziós állandót mutatja a pH függvényében 0 mM (A), 0,5 mM (B) és 1 mM (C) NaPAA koncentrációk esetén. A (b) rész ugyanezt a HPSC rendszerben D, E, H esetben növekvő indikátorkoncentrációknál NaPAA nélkül, F, G esetben növekvő NaPAA koncentrációknál. A hidrogén-szulfit-ion diffúziós állandóját vízszintes folyamatos vonal, annak felét szaggatott vonal, az M állapot pH-ját a függőleges szaggatott vonal jelzi. F állapotban, magas pH-n az effektív diffúziós állandó már az indikátor hatására is lecsökken, hiszen a kis koncentrációban lévő hidrogénionok a nagy molekulákon megkötődnek.

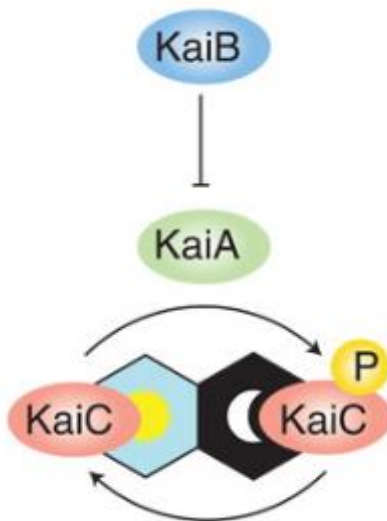
A HPSF rendszerben NaPAA hozzáadása nélkül M állapotban a határ fölött van az effektív diffúziós állandó (A görbe), nagyobb NaPAA koncentrációnál a határ alá süllyed (C görbe) és stacionárius struktúrák jelenhetnek meg.

A HPSC rendszerben megfigyelhető ugyanez: a NaPAA-ot nem tartalmazó esetben (E görbe) az M állapotban az effektív diffúziós állandó nem csökken le megfelelő mértékben, NaPAA hatására viszont igen (G görbe). Hasonló hatása van az indikátorkoncentráció növelésnek is: nagy indikátorkoncentrációnál (H görbe) az M állapotban ugyanúgy lecsökken a hidrogénionok effektív diffúziós állandója, mint NaPAA hozzáadásakor, így NaPAA hiányában az indikátor magasabb koncentrációja.

Az egyes rendszerekben a térbeli oszcilláció jellege sem egyezett meg. Makromolekulával lecsökkentve az autokatalitikus részecske diffúziós sebességét az még változatosabb viselkedést figyeltek meg. A különbségek oka az eltérő kémiai reakciókban keresendő. A makromolekulás komplexképző koncentrációjának növelésével a stacionárius jelleg nő, stacionárius, majd Turing mintázatok alakulnak ki. Az inhibitor-koncentráció is hasonlóan fontos kontrollparaméter: egy kritikus koncentráció alatt csak térbeli bistabilitás, fölötté mintázatok alakulnak ki. Az alkalmazott indikátor több esetben szerepet játszott a stacionárius struktúrák kialakulásában: az autokatalitikus részecske megkötésével csökkentette annak diffúziós sebességét, így a rendszerre való hatása nem elhanyagolható.

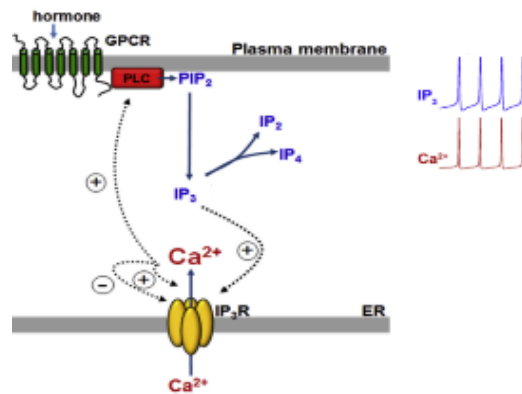
## 2.7. Periodikus jelenségek biológiai rendszerekben

Periodikus jelenségek nem csak kémiai, hanem biológiai rendszerekben is megjelenhetnek. Kutatásaim során szervesen kémiai rendszereket vizsgáltam, de fontosnak tartom a tárgyalt jelenségek bemutatását a biológiai rendszerekben is. Élő szervezetekben a periodicitás rendszerint fontos szabályozó funkciót tölt be, pl. a szív működést biztosító szinuszcsozó periodikus ingerképzése, vagy a cirkadián ritmus periodikussága. Utóbbi szabályozása a cianobaktériumokban ismert. Három fehérje alkotja a szabályozó kört, amelynek alapja a KaiC fehérje ciklikus foszforilációja. A KaiA elősegíti a KaiC autokináz aktivitását, a KaiC foszforilálódik. Éjszaka a KaiB gátolja a KaiA aktivitását, így a KaiC autofoszfataz aktivitása megnőhet, koncentrációja csökken. A periodicitás létrejöttének alapja tehát egy pozitív és egy negatív visszacsatolás, mint a kémiai oszcillációk esetén. Ezt illusztrálja a 38. ábra.<sup>58</sup>



38. ábra. Cianobaktérium cirkadián ritmus szabályozásának sematikus ábrája<sup>58</sup>

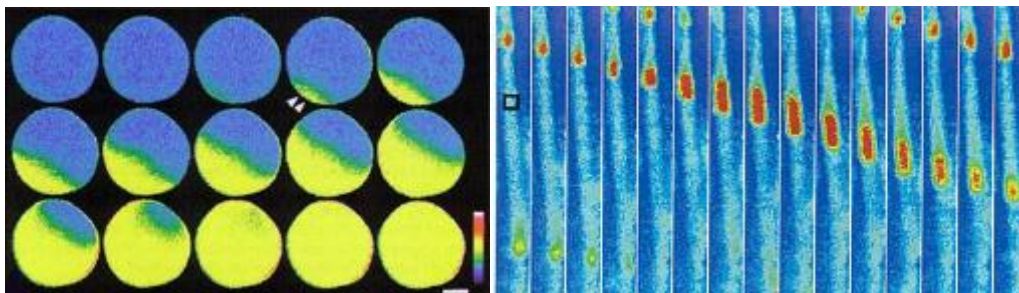
A kalciumion jelentős szabályozó funkciót tölt be a biológiai rendszerekben. Szerepet játszik a jelátviteli folyamatokban, mint „second messenger”, koncentrációváltozása többek között az izomösszehúzódás ingere. Az információt hordozó kalciumion jel lehet oszcilláló jellegű is; ez esetben az oszcilláció frekvenciája hordozza az információt. Az oszcilláció létrejöttének mechanizmusát a 39. ábra mutatja.



39. ábra. Kalciumion oszcillációk létrejöttének jelátviteli útja<sup>59</sup>

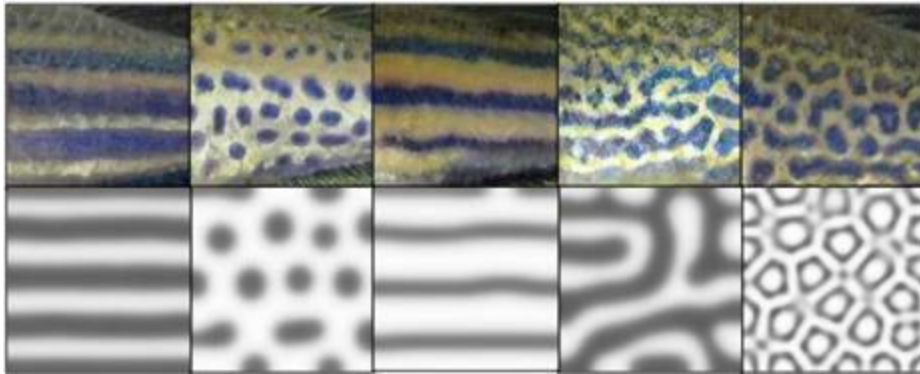
A sejtfelszínen lévő G-fehérje-kapcsolt-receptorhoz (ábrán GPCR) kapcsolódó hormon hatására az enzim foszfolipáz-C része aktívvá válik és a foszfatidilinozitol-4,5-biszfoszfátból (PIP<sub>2</sub>) inozitol-1,4,5-trifoszfátot készít (IP<sub>3</sub>). Ez a kalciumionokat raktározó endoplazmatikus retikulum receptoraihoz (IP<sub>3</sub>R) kapcsolódva kalciumion csatornát nyit. Ez a kalciumion-indukált kalciumion felszabadulás (CICR), ami kezdetben fokozza a foszfolipáz-C és az inozitol 1,4,5.trifoszfát receptor működését és kiváltja a kalciumion koncentráció meredeken növekedését. Az így létrejövő magas kalciumion-koncentráció az inozitol 1,4,5.trifoszfát receptor működését gátolja, az inozitol 1,4,5.trifoszfát lebontásáért felelős inozitol 1,4,5.trifoszfát-3-kinázt (ITPK) aktiválja. A kémiai reakciókkal összevetve a kalciumion-függő kalciumion felszabadulás megfeleltethető az autokatalitikus reakcióknak; az IP<sub>3</sub>R gátlás és ITPK aktiváció a negatív visszacsatolásnak.<sup>59</sup>

A kalciumion oszcilláció térben hullámok formájában is megjelenik. Az 40. ábra zsinórféreg zigótán (a) és béka vázizomszöveten (b) végigfutó kalciumion hullámokat mutat be.<sup>60</sup>



40. ábra. Kalciumion hullámok zsinórféreg zigóta (a) és béka vázizomszövetben (b) <sup>60</sup>

Turing a reakció-diffúzió modellt az állatok kültakarójának mintázatképződésére dolgozta ki. Ennek felhasználásával kétdimenziós szimulációkban változatos struktúrák állíthatók elő. A kültakaró mintázatok kialakulását kísérletesen is tanulmányozták a zebrahalaknál. Ezt különböző színű pigmentsejtek – a fekete melanofor, a sárga xantofor és az ezüst színű iridofor sejtek – eloszlása alakítja ki. A melanofor sejtek aktivitása negatívan hat a xantofor sejtekre, ez a melanofor sejtek további aktiválását okozza. A xantofor sejtek gátló hatást fejtenek ki az adott távolságban lévő melanofor sejtekre. Ebben az esetben Turing modelljétől eltérően a sejtek nem mozognak, a diffúzió a sejtek egymásra hatásával és annak távolságával helyettesíthető. A 41. ábra különböző génmódosított zebrahalak mintázatát (felső sor) és a hozzájuk tartozó szimulációkat (alsó sor) mutatja be.<sup>61-62</sup>



41. ábra. Zebrahalak mintázatának alakulása génmódosítás hatására és a hozzájuk tartozó szimulációk<sup>60</sup>

Összefoglalva a leírtakat: biológiai rendszerekben ugyanúgy megfigyelhetők a nemlineáris dinamikai jeleségek, mint kémiai rendszerekben. A biológiai rendszerek tanulmányozása azok nagyfokú diverzitása miatt nehezen kivitelezhető, azonban a kémiai rendszerek vizsgálata során szerzett információk segíthetik az élő rendszerek megértését.

### 3. Célkitűzések

Doktori munkám során a célkitűzéseim a következők voltak:

*Különböző oxidálószer alkalmazásával lejátszódó Landolt-típusú autokatalitikus reakciók alapvető tulajdonságainak vizsgálata és összehasonlítása.* Az inflexiós idő és a pH változás mértékének matematikai leírása. Az autokatalitikus reakciók jellemző paraméterei meghatározzák az ezekre épülő oszcilláló kémiai reakciók amplitúdóját és periódusidejét, amely adatok a pH függő egyensúlyok vezérlése során kiemelkedő fontosságúak. Az ilyen kapcsolásban a vezérelt folyamat jellemzően visszahat az őt vezérlő rendszerre, ezért terveim között szerepelt a reverzibilis protonmegkötés autokatalitikus reakcióra gyakorolt hatásának vizsgálata is.

*Reakció-diffúzió hullámok és stacionárius mintázatok előállítása bromátiont tartalmazó rendszerekben az irodalomban leírt tervező módszer alkalmazásával.* A hidrogén-peroxidot és a jodátiont tartalmazó oxidálószer – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion (HPSF, FIS) rendszerekben korábban megfigyeltek térbeli pH-hullámokat és stacionárius mintázatokat. Ezekkel szándékoztam eredményeimet összevetni. Terveztem a reaktorként használt gél vastagságának és a hőmérséklet – mint alapvető paraméterek – a reakció-diffúzió rendszer viselkedésére gyakorolt hatását. A bromátion és szulfition közötti reakció egyszubsztrátos oszcillátorként viselkedhet, ezen negatív visszacsatolás szerepét kívántam vizsgálni. A jodátion – szulfition reakció-diffúzió rendszerben a hosszú hatótávolságú aktiváció is létrehozhat oszcillációt. Terveztem a jelenség tanulmányozását a bromátiont tartalmazó reakcióban, és a különböző negatív visszacsatolások szerepének leírását.

*Kalciumion hullámok és mintázatok előállítása:* A kalciumion fontos biológiai szabályozó szereppel bír. A bromátion – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion összetételű pH oszcillátorhoz kapcsolva  $\text{CaEDTA}^{2-}$  komplex pH függő képződését kalciumion oszcilláció indukálható. Céлом volt bioinspirált kalciumion-hullámok létrehozása és annak vizsgálata reakció-diffúzió rendszerben.

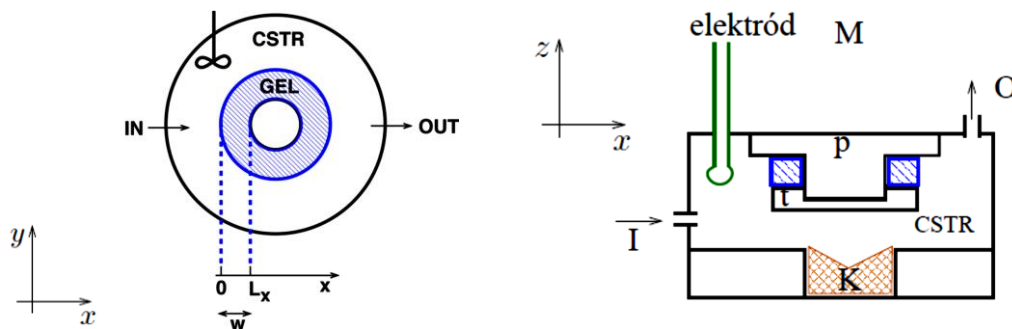


## 4. Módszerek

### 4.1. Kísérleti berendezések, mérési módszerek

Zárt rendszerű kísérletek során mágneses keverővel kevert, termosztált (25°C) üvegfalú reaktort használtam. A reakcióelegy pH-ját kombinált üvegelektóddal (Consort) követtem, az analóg jelet 10 bites AD konverterrel (DATAQ; DI148-U) digitalizáltam és számítógépen rögzítettem.

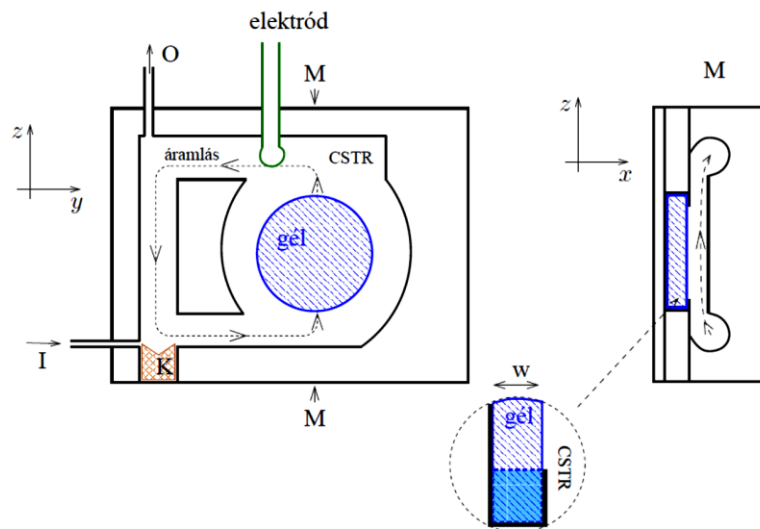
A reakció-diffúzió jelenségek vizsgálatára alkalmas reaktorokat a 2.5.1. fejezetben ismertettem. Kísérleteimhez két különböző típusú OSFR-t használtam: a diffúziós anyagtranszport irányára merőleges megfigyelésekhez gyűrű, az anyagtranszport irányából történő megfigyelésekhez korong alakú reaktort. A gyűrű reaktorban a 25 mm belső átmérőjű  $w$  vastagságú agaróz gélgyűrűt tartószerkezet rögzíti az azt körülvevő CSTR-ban és azzal csak a külső peremén érintkezik. A gélgyűrű  $w$  vastagsága ( $x$  irányú kiterjedése) minden esetben 1 mm volt.



42. ábra. Gyűrű alakú OSFR felül- és oldalnézeti rajza. Az ábrán kék sraffozással van jelölve a gél, ahol a reakció végbemegy. Ezt a reaktánsok bejuttatását biztosító CSTR veszi körül. Az IN és OUT feliratok a CSTR-ba be- és elvezetett oldatokat jelölik. A megfigyelés felülről történt, ez M-mel van jelölve<sup>33</sup>

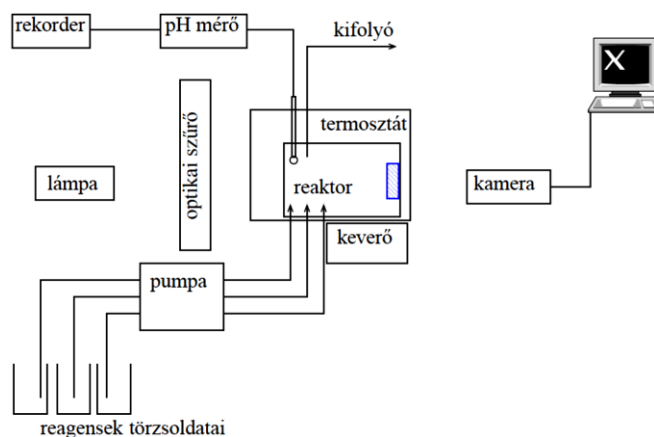
A CSTR-beli elegy állapotának követésére platina tüelektród potenciálját mértem  $K_2SO_4$  sóhídon keresztül kapcsolt  $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$  referenciaelektóddal szemben. Az oldatok bejuttatását I, a kivezetést O betűk jelölik. A reaktort felülről világítottam meg és a képeket is felülnézetből készítettem.

Korong alakú OSFR esetén a 25 mm átmérőjű  $w$  vastagságú gélskorong mögött a CSTR tartalma vékony rétegben áramlik a gél mögött. Kísérleteim során – néhány külön jelzett mérés kivételével –  $w = 0,75$  mm vastagságú gél-t használtam. A gél rögzítésére egy vékony gélperem szolgál (43. ábrán világoskékkel jelölve), ez nem érintkezik a CSTR tartalmával. A CSTR elegy pH-jának időbeli változását kombinált üvegelektóddal (HI 1331B) követtem. A reaktort a CSTR felől világítottam meg, a képeket a szemközi oldalról készítettem.



43. ábra. Korongalakú OSFR felül- és oldalnézeti rajza. Az ábrán kék sraffozással van jelölve a gél, ahol a reakció végbemegy. Ezt a reakcióanyag bejuttatását biztosító CSTR veszi körül. Az I és O feliratok a CSTR-ba a CSTR-ba be- és elvezetett oldatokat jelölik.<sup>33</sup>

Mindkét reaktor poli(metil-metakrilát)-ból (PMMA) készült, tömítésként gumi O-gyűrűket alkalmaztam. A tömítésmentes helyeken a szivárgás elkerülésére szilikonszirt használtam. A kísérleti elrendezés vázlatát a 44. ábrán látható.



44. ábra. A kísérleti berendezés vázlatos rajza korong alakú OSFR alkalmazása esetén<sup>33</sup>

A reaktor egy termosztált edénybe merül, amit mágneses keverővel kevertetem (Heidolph Hei-Mix). A hőmérsékletet  $T = 30^{\circ}\text{C}$ -on tartottam (Huber termosztát) néhány kivételtől (mintázatképződés NaPAA jelenlétében) eltekintve. Az elektródok potenciálját analóg rekorder (Kipp&Zonen) segítségével rögzítettem. A reaktánsok betáplálását négycsatornás perisztaltikus pumpa (Gilson MiniPuls2) segítségével biztosítottam. Az oldatok áramoltatására PVC, szilikon és PTFE csöveket használtam. A reagensek oldatait elkülönített tartályokból juttattam be négy csövön keresztül, azok csak a reaktorban keveredtek.

A gélt minden esetben 2%-os agarózból készítettem. A reakció-diffúzió jelenségek láthatóvá tételére a BSF rendszerben brómkrezolzöld ( $[\text{brómkrezolzöld}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ) pH-indikátort, a BSFCaEDTA reakció során arzenazo(III) fémindikátort ( $[\text{arzenazo(III)}]_0 = 0,25 \text{ mM}$ ) alkalmaztam. A megvilágításra fehér fényű spot lámpát (Advanced Illumination SL112) használtam, optikai szűrőn keresztül. A megvilágító fény hullámhossza brómkrezolzöld indikátor esetén  $\lambda = 590 \pm 5 \text{ nm}$ , arzenazo(III) indikátornál  $\lambda = 650 \pm 5 \text{ nm}$  volt. A felvételeket AVT Stingary F-033B (656×492, 14bit) CCD kamerával készítettem, a képeket Streampix (Norpix) szoftver segítségével rögzítettem. A zajszint csökkentésére a képrögzítés során képátlagolást alkalmaztam (16-32 kép). A képek feldolgozására ImageJ szoftvert<sup>63</sup> használtam; ennek során kontrasztjavítást, fényességbeállítást, háttérkorrekciót és zajszűrést alkalmaztam. A fekete-fehér képeket esetenként az indikátor színeinek megfelelően utólag átszíneztem.

Az OSFR kísérletek és szimulációk során a CSTR tartózkodási idejét  $\tau = 500$  s, a betáplálási koncentrációk közül a  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 65$  mM,  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 80$  mM koncentrációkat állandó értéken tartottam, ezek az ábrákon nem kerülnek külön feltüntetésre.

A spektrofotometriás vizsgálatokat Milton Roy MR3000 diódasoros spektrofotométer segítségével végeztem 10 mm optikai úthosszú kvarc küvettákban.

## 4.2. Felhasznált vegyszerek

Kísérleteimhez kereskedelmi forgalomban kapható analitikai tisztaságú vegyszereket használtam, további tisztítás nélkül. Az oldatokat mindig frissen készítettem ioncserélt víz felhasználásával. Méréseimhez az alábbi vegyszereket használtam: nátrium-szulfít (Sigma-Aldrich), hidrogén-peroxid (Sigma-Aldrich), kálium-bromát (Sigma-Aldrich), kálium-jodát (Sigma-Aldrich), kénsav ( $c=1\text{M}$ , Sigma-Aldrich), kálium-hexaciano-ferrát(II) trihidrát (Sigma-Aldrich), brómkrezolzöld nátriumsó (Sigma-Aldrich), arzenazo(III) (Fluka), nátrium-poliakrilát (átlagos  $M_w \sim 15000$ , Aldrich), nátrium-kalcium-edetát (Sigma-Aldrich), nátrium-acetát (Sigma-Aldrich), nátrium-szulfát (Sigma-Aldrich), agaróz (Fluka 05077). A nátrium-poliakrilát koncentrációjának a szabad karboxilcsoportok koncentrációját tekintettem.

## 4.3. Numerikus módszerek

### 4.3.1. Zárt rendszerű szimulációk

Elővizsgálataim során a Landolt-típusú, hidrogénionra autokatalitikus reakciók zárt rendszerű szimulációihoz a Rábai modellt használtam. A hidrogénion fogyasztó reakciót (R28) kihagytam a számítások során. A modellt kiegészítettem egy reverzibilis protonmegkötésre alkalmas egyensúlyi reakcióval (R43). A felhasznált egyenleteket és állandókat a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat: Hidrogénionra autokatalitikus reakciók zárt rendszerű szimulációi során használt egyenletek és állandók

R26	$A^- + H^+ \rightleftharpoons HA$	$r_{26} = k_{26}[A^-][H^+] - k_{-26}[HA]$	$k_{26} = 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-26} = 1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R27	$B + HA \xrightarrow{H^+} H^+ + P$	$r_{27} = (k_{27}[H^+] + k'_{27})[B][HA]$	$k_{27}$ és $k'_{27}$ értékei az ábráknál tüntetem fel
R33	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	$r_{33} = k_{33}[H^+][OH^-] - k_{-33}$	$k_{33} = 1,4 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-33} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$
R43	$H^+ + D^- \rightleftharpoons HD$	$r_{43} = k_{43}[H^+][D^-] - k_{-43}[HD]$	$k_{43} = 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-43} = 5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$

A szimulációkhoz az XPPAUT programot<sup>64</sup> használtam, CVODE integrátorral.

#### 4.3.2. CSTR és OSFR szimulációk

Nyitott rendszerű szimulációk elvégzésekor a parciális differenciálegyenleteket másodrendű véges differenciák módszerével diszkretizáltam 1D esetben ( $x$  tengely mentén) 200, 2D számítások során 100×250 rácson. A 2D szimulációknál a diffúziós tagot ötpontos formulával közelítettem. A kapott rendszert a SUNDIALS CVODE<sup>65</sup> algoritmussal oldottam meg, ami a backward difference formula módszert használja. A részletes matematikai leírás a programcsomag dokumentációjában megtalálható<sup>65</sup>.

A BSF és BSFCaEDTA reakciók kémiai modelljét, sebességi törvényeit és a használt reakciósebességi állandókat a 4. táblázat foglalja össze.

4. táblázat: Hidrogénion autokatalitikus reakciók zárt rendszerű szimulációi során használt egyenletek, reakciósebességi együtthatók és irodalmi forrásaik

R7	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-$	$r_7 = k_7[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+] - k_{-7}[\text{HSO}_3^-]$	$k_7 = 5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-7} = 3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	20
R8	$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$	$r_8 = k_8[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+] - k_{-8}[\text{H}_2\text{SO}_3]$	$k_8 = 2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-8} = 3,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	20
R10	$\text{BrO}_3^- + 3\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons 3\text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^- + 3\text{H}^+$	$r_{10} = k_{10}[\text{HSO}_3^-][\text{BrO}_3^-]$	$k_{10} = 3,3 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	20
R29	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 3\text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^- + 6\text{H}^+$	$r_{29} = k_{29}[\text{H}_2\text{SO}_3][\text{BrO}_3^-]$	$k_{29} = 22 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	20
R21	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 3\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{Br}^- + 6\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$r_{21} = k_{21}[\text{H}_2\text{SO}_3][\text{BrO}_3^-]$	$k_{21} = 0,7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	20
R30	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$r_{30} = k_{30}[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}][\text{H}^+] - k_{-30}[\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}]$	$k_{30} = 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-30} = 6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	20
R31	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$	$r_{31} = k_{31}[\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{BrO}_3^-]$	$k_{31} = 0,085 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	20
R32	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	$r_{32} = k_{32}[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+] - k_{-32}[\text{HSO}_4^-]$	$k_{32} = 1 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-32} = 1,148 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	20
R33	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	$r_{33} = k_{33}[\text{H}^+][\text{OH}^-] - k_{-33}$	$k_{33} = 1,4 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-33} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$	20
R36	$\text{EDTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HEDTA}^{3-}$	$r_{36} = k_{36}[\text{EDTA}^{4-}][\text{H}^+] - k_{-36}[\text{HEDTA}^{3-}]$	$k_{36} = 3,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-36} = 2,43 \text{ s}^{-1}$	66*
R37	$\text{HEDTA}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$	$r_{37} = k_{37}[\text{HEDTA}^{3-}][\text{H}^+] - k_{-37}[\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}]$	$k_{37} = 3,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-37} = 2,8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	66*
R38	$\text{H}_2\text{EDTA}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EDTA}^-$	$r_{38} = k_{38}[\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}][\text{H}^+] - k_{-38}[\text{H}_3\text{EDTA}^-]$	$k_{38} = 3,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-38} = 7,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	66*
R39	$\text{H}_3\text{EDTA}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EDTA}$	$r_{39} = k_{39}[\text{H}_3\text{EDTA}^-][\text{H}^+] - k_{-39}[\text{H}_4\text{EDTA}]$	$k_{39} = 3,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-39} = 3,6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	66*
R40	$\text{Ca}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaEDTA}^{2-}$	$r_{40} = k_{40}[\text{EDTA}^{4-}][\text{Ca}^{2+}] - k_{-40}[\text{CaEDTA}^{2-}]$	$k_{40} = 2,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-40} = 1 \text{ s}^{-1}$	66*
R41	$\text{Ca}^{2+} + \text{HEDTA}^{3-} \rightleftharpoons \text{CaHEDTA}^-$	$r_{41} = k_{41}[\text{HEDTA}^{3-}][\text{Ca}^{2+}] - k_{-41}[\text{CaHEDTA}^-]$	$k_{41} = 1,26 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-41} = 5,01 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	66*

\* Az állandók a protonálódás sebességét diffúziókontrolláltak feltételezve az egyensúlyi állandó alapján számolt értékek.

A CSTR tartalma az alábbi egyenletekkel írható le:

$$\frac{d[\text{H}^+]_{\text{cstr}}}{dt} = -r_7 - r_8 + 3r_{10} + 6r_{29} + 6r_{21} - r_{30} - r_{32} - r_{33} - r_{36} - r_{37} - r_{38} - r_{39} + k_0([\text{H}^+]_0 - [\text{H}^+]_{\text{cstr}}) \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{cstr}}}{dt} = -r_7 + k_0([\text{SO}_3^{2-}]_0 - [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{cstr}}) \quad (11)$$

$$\frac{d[\text{HSO}_3^-]_{\text{cstr}}}{dt} = r_7 - r_8 - 3r_{10} + k_0([\text{HSO}_3^-]_0 - [\text{HSO}_3^-]_{\text{cstr}}) \quad (12)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{cstr}}}{dt} = r_8 - 3r_{29} - 6r_{21} + k_0([\text{H}_2\text{SO}_3]_0 - [\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{cstr}}) \quad (13)$$

$$\frac{d[\text{BrO}_3^-]_{\text{cstr}}}{dt} = -r_{10} - r_{29} - r_{21} - r_{31} + k_0([\text{BrO}_3^-]_0 - [\text{BrO}_3^-]_{\text{cstr}}) \quad (14)$$

$$\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\text{cstr}}}{dt} = -r_{30} + k_0([\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 - [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\text{cstr}}) \quad (15)$$

$$\frac{d[\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}]_{\text{cstr}}}{dt} = r_{30} - 6r_{31} + k_0([\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}]_0 - [\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}]_{\text{cstr}}) \quad (16)$$

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{cstr}}}{dt} = 3r_{10} + 3r_{29} - r_{32} + k_0([\text{SO}_4^{2-}]_0 - [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{cstr}}) \quad (17)$$

$$\frac{d[\text{HSO}_4^-]_{\text{cstr}}}{dt} = r_{32} + k_0([\text{HSO}_4^-]_0 - [\text{HSO}_4^-]_{\text{cstr}}) \quad (18)$$

$$\frac{d[\text{OH}^-]_{\text{cstr}}}{dt} = -r_{33} + k_0([\text{OH}^-]_0 - [\text{OH}^-]_{\text{cstr}}) \quad (19)$$

$$\frac{d[\text{EDTA}^{4-}]_{\text{cstr}}}{dt} = -r_{36} - r_{3940} + k_0([\text{EDTA}^{4-}]_0 - [\text{EDTA}^{4-}]_{\text{cstr}}) \quad (20)$$

$$\frac{d[\text{HEDTA}^{3-}]_{\text{cstr}}}{dt} = r_{36} - r_{37} - r_{41} + k_0([\text{HEDTA}^{3-}]_0 - [\text{HEDTA}^{3-}]_{\text{cstr}}) \quad (21)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}]_{\text{cstr}}}{dt} = r_{37} - r_{38} + k_0([\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}]_0 - [\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}]_{\text{cstr}}) \quad (22)$$

$$\frac{d[\text{H}_3\text{EDTA}^-]_{\text{cstr}}}{dt} = r_{38} - r_{39} + k_0([\text{H}_3\text{EDTA}^-]_0 - [\text{H}_3\text{EDTA}^-]_{\text{cstr}}) \quad (23)$$

$$\frac{d[\text{H}_4\text{EDTA}]_{\text{cstr}}}{dt} = r_{39} + k_0([\text{H}_4\text{EDTA}]_0 - [\text{H}_4\text{EDTA}]_{\text{cstr}}) \quad (24)$$

$$\frac{d[\text{Ca}^{2+}]_{\text{cstr}}}{dt} = -r_{40} - r_{41} + k_0([\text{Ca}^{2+}]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{cstr}}) \quad (25)$$

$$\frac{d[\text{CaEDTA}^{2-}]_{\text{cstr}}}{dt} = r_{40} + k_0([\text{CaEDTA}^{2-}]_0 - [\text{CaEDTA}^{2-}]_{\text{cstr}}) \quad (26)$$

$$\frac{d[\text{CaHEDTA}^-]_{\text{cstr}}}{dt} = r_{41} + k_0([\text{CaHEDTA}^-]_0 - [\text{CaHEDTA}^-]_{\text{cstr}}) \quad (27)$$

Itt a  $[\ ]_{\text{CSTR}}$  a CSTR-beli, a  $[\ ]_0$  pedig a betáplálási koncentrációkat jelöli. A gél CSTR-ra gyakorolt hatását elhanyagoltam: kísérleteim során a CSTR térfogata sokkal nagyobb

volt, mint a gélé. Minden betáplálási koncentrációt 0-nak vettem a  $[H^+]_0$ ,  $[SO_3^{2-}]_0$ ,  $[BrO_3^-]_0$ ,  $[Fe(CN)_6^{4-}]_0$ ,  $[Ca^{2+}]_0$ , és  $[EDTA^{4-}]_0$  koncentrációkon kívül.

A reakció-diffúzió rendszer leírására a következő egyenleteket használtam:

$$\partial_t[H^+] = -r_7 - r_8 + 3r_{10} + 6r_{29} + 6r_{21} - r_{30} - r_{32} - r_{33} - r_{36} - r_{37} - r_{38} - r_{39} + D_{H^+}\Delta[H^+] \quad (28)$$

$$\partial_t[SO_3^{2-}] = -r_7 + D_{SO_3^{2-}}\Delta[SO_3^{2-}] \quad (29)$$

$$\partial_t[HSO_3^-] = r_7 - r_8 - 3r_{10} + D_{HSO_3^-}\Delta[HSO_3^-] \quad (30)$$

$$\partial_t[H_2SO_3] = r_8 - 3r_{29} - 6r_{21} + D_{H_2SO_3}\Delta[H_2SO_3] \quad (31)$$

$$\partial_t[BrO_3^-] = -r_{10} - r_{29} - r_{21} - r_{31} + D_{BrO_3^-}\Delta[BrO_3^-] \quad (32)$$

$$\partial_t[Fe(CN)_6^{4-}] = -r_{30} + D_{Fe(CN)_6^{4-}}\Delta[Fe(CN)_6^{4-}] \quad (33)$$

$$\partial_t[HFe(CN)_6^{3-}] = r_{30} - 6r_{31} + D_{HFe(CN)_6^{3-}}\Delta[HFe(CN)_6^{3-}] \quad (34)$$

$$\partial_t[SO_4^{2-}] = 3r_{10} + 3r_{29} - r_{32} + D_{SO_4^{2-}}\Delta[SO_4^{2-}] \quad (35)$$

$$\partial_t[HSO_4^-] = r_{32} + D_{HSO_4^-}\Delta[HSO_4^-] \quad (36)$$

$$\partial_t[OH^-] = -r_{33} + D_{OH^-}\Delta[OH^-] \quad (37)$$

$$\partial_t[EDTA^{4-}] = -r_{36} - r_{39} + D_{EDTA^{4-}}\Delta[EDTA^{4-}] \quad (38)$$

$$\partial_t[HEDTA^{3-}] = r_{36} - r_{37} - r_{41} + D_{HEDTA^{3-}}\Delta[HEDTA^{3-}] \quad (39)$$

$$\partial_t[H_2EDTA^{2-}] = r_{37} - r_{38} + D_{H_2EDTA^{2-}}\Delta[H_2EDTA^{2-}] \quad (40)$$

$$\partial_t[H_3EDTA^-] = r_{38} - r_{39} + D_{H_3EDTA^-}\Delta[H_3EDTA^-] \quad (41)$$

$$\partial_t[H_4EDTA] = r_{39} + D_{H_4EDTA}\Delta[H_4EDTA] \quad (42)$$

$$\partial_t[Ca^{2+}] = -r_{40} - r_{41} + D_{Ca^{2+}}\Delta[Ca^{2+}] \quad (43)$$

$$\partial_t[CaEDTA^{2-}] = r_{40} + D_{CaEDTA^{2-}}\Delta[CaEDTA^{2-}] \quad (44)$$

$$\partial_t[CaHEDTA^-] = r_{41} + D_{CaHEDTA^-}\Delta[CaHEDTA^-] \quad (45)$$

A Dirichlet peremfeltételt alkalmaztam a CSTR és a gél határán, pl.  $[H^+]_{(x=0)} = [H^+]_{\text{CSTR}}$ , a Neumann peremfeltételt a gél és az átjárhatatlan fal határán, pl.  $(\partial_t[H^+])_{(x=L_x)} = 0$ . A szimulációk során az 5. táblázatban szereplő diffúziós állandókat használtam, feltételezve, hogy az ionok diffúziós állandói az agaróz gélben nem különböznek a vizes oldatokban mérttől. Eredményeim publikálása óta Horváth Dezső és munkatársai mérték agaróz gélben az ionok diffúziós állandóit.<sup>67</sup>



5. táblázat: A szimulációk során használt diffúziós állandók<sup>68</sup>

$D_{\text{H}^+} = 9,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{SO}_3^{2-}} = 1,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
$D_{\text{HSO}_3^-} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
$D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 0,735 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}} = 0,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
$D_{\text{OH}^-} = 5,26 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{BrO}_3^-} = 1,485 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
$D_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,065 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{HSO}_4^-} = 1,33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
$D_{\text{EDTA}^{4-}} = 0,583 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{HEDTA}^{3-}} = 0,583 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
$D_{\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}} = 0,583 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{H}_3\text{EDTA}^-} = 0,583 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
$D_{\text{H}_4\text{EDTA}} = 0,583 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{Ca}^{2+}} = 0,794 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
$D_{\text{CaEDTA}^{2-}} = 0,583 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{CaHEDTA}^-} = 0,583 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

A BSF rendszer vizsgálata esetén a  $[\text{Ca}^{2+}]_0 = 0 \text{ mM}$ ,  $[\text{EDTA}^{4-}]_0 = 0 \text{ mM}$ ; és az R36-R41 egyenletek reakciósebességi állandóit 0-nak vettem.

## 5. Eredmények

### 5.1. Kinetikai mérések oxidálószer – szulfition autokatalitikus reakciókban

A Landolt-típusú autokatalitikus reakciókat: a jodátion – szulfition, bromátion – szulfition, és hidrogén-peroxid – szulfition rendszereket tanulmányoztam. Zárt rendszerben kísérleteket végeztem; a Rábai-modell felhasználásával numerikus szimulációkat készítettem, és vizsgáltam ennek alkalmazhatóságát mindhárom rendszerre.

Tanulmányoztam az autokatalitikus reakció során végbemenő pH-változást, amelyet a kiindulási pH ( $\text{pH}_0$ ) és az egyensúly beállta utáni pH ( $\text{pH}_e$ ) különbségeként számítottam. A kiindulási oldat pH-ját a gyenge sav deprotonált és protonált formája által szolgáltatott pufferrendszer szabja meg. A hidrogénionkoncentráció a (46) egyenlet alapján számolható:

$$[\text{H}^+]_0 = K_{\text{HA}} \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{A}^-]_0} \quad (46)$$

ahol  $K_{\text{HA}}$  az oxidálható gyenge sav savi disszociációs állandója,  $\frac{[\text{HA}]_0}{[\text{A}^-]_0}$  a protonált és deprotonált forma aránya. A reakció során a protonált gyenge savból erős sav keletkezik. Sztöchiometrikus feleslegben lévő oxidálószer esetében a gyenge sav teljes mennyisége átalakul, és a hidrogénionok egyensúlyi koncentrációja a kiindulási protonált sav koncentrációjával megegyezik (47).

$$[\text{H}^+]_e = [\text{HA}]_0 \quad (47)$$

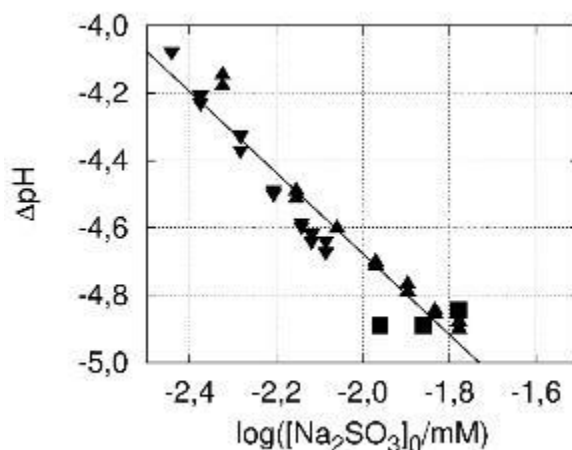
A pH változás az alábbiak szerint számítható:

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_e - \text{pH}_0 = \log\left(\frac{K_{\text{HA}}}{[\text{A}^-]_0}\right) = -(\text{p}K_{\text{HA}} + \log[\text{A}^-]_0) \quad (48)$$

Látható, hogy a  $\Delta\text{pH}$  független az oxidálószer mennyiségétől és minőségétől, csak a gyenge sav kiindulási koncentrációjától és savi disszociációs állandójától függ. Tipikus kísérleti kontrollparaméter az oxidálható gyenge sav teljes mennyisége ( $[\text{HA}]_{\text{T}}$ ) és annak protonáltsági foka ( $r = [\text{HA}]_0/[\text{HA}]_{\text{T}}$ ), amelyek felhasználásával a (49) egyenlet újraírható:

$$\Delta\text{pH} = -\text{p}K_{\text{HA}} - \log((1-r)[\text{HA}]_{\text{T}}) \quad (49)$$

Az (49) egyenlet helyességének bizonyítására kísérleteket végeztem mindhárom reakció esetén. A  $\text{SO}_3^{2-}$  és  $\text{HSO}_3^-$  ionok  $\text{A}^-$ -nak és  $\text{HA}$ -nak felelnek meg. A (49) egyenlet szerint a reakciók során mért pH változás a kiindulási szulfitionkoncentráció logaritmusának függvényében ábrázolva egyenest ad, amit kísérleti eredményeim is bizonyítottak (45. ábra).



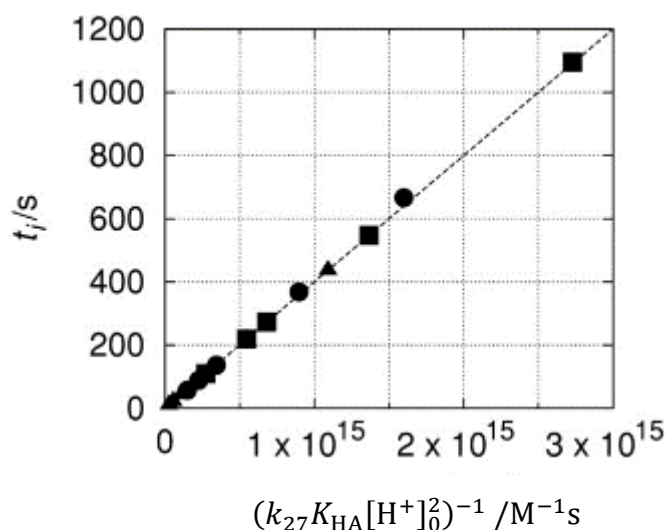
45. ábra. Az autokatalitikus reakció során kísérletileg mért pH változás a kiindulási szulfitionkoncentráció logaritmusának függvényében a jodátion – szulfition (▲), bromátion – szulfition (▼) és hidrogén-peroxid – szulfition reakciók során (■).

Kiindulási koncentrációk:  $[\text{IO}_3^-]_0 = 10 \text{ mM}$ ;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 70 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 21 \text{ mM}$

Mindhárom oxidálószer használva a kapott pontok egy egyenesre illeszkednek, az egyenes meredeksége  $-1,2(\pm 0,1)$ , tengelymetszete  $-7,1(\pm 0,1)$ . Ez jó egyezést mutat az (49) egyenlettel, ahol a meredekség  $-1,0$ , a tengelymetszet a hidrogén-szulfid-ion savi disszociációs állandójának logaritmusának,  $\log K_{\text{HSO}_3^-} = -6,97$ . Ez a Rábai-modellre épülő számításunk helyességét mutatja a szulfition autokatalitikus oxidációja során.

Az autokatalitikus reakciókra jellemző indukciós periódust az inflexiós idővel jellemeztem, amelyen a pH – idő görbe inflexiós pontjáig eltelt időt értem. A numerikus szimulációk szerint ez a modell  $K_{\text{HA}}$ ,  $k_{27}$ ,  $k'_{27}$  és  $[\text{H}^+]_0$  paramétereitől függ. A számítások során először a nem katalizált tagot elhanyagoltam ( $k'_{27}=0$ ) (ezt a közelítést gyakran alkalmazzák a pH oszcillátorok viselkedésének szimulációja során). Az inflexiós idő könnyen meghatározható a numerikus szimulációval előállított pH – idő görbék

deriválásával. A  $K_{HA}$ ,  $k_{27}$  és  $[H^+]_0$  paraméterek változtatásával kapott eredményeket a 46. ábra mutatja be.



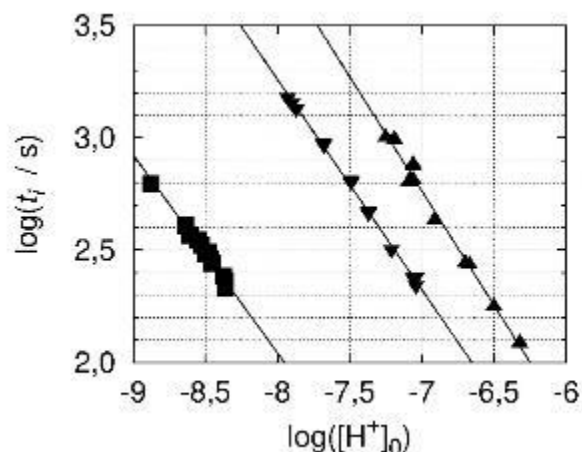
46. ábra. A különböző rendszerekre számított inflexiók idő az  $\frac{1}{k_{27}K_{HA}[H^+]_0^2}$  függvényében.

Paraméterek:  $[B]_0 = 0,015 \text{ M}$ ,  $[HA]_0 + [A^-]_0 = 0,01 \text{ M}$ . A numerikus szimuláció során változtatott paraméterek  $k_{27}$  (■)  $K_{HA}$  (▲) és  $[H^+]_0$  (●). Minden esetben egy paramétert változtattam, a másik kettőt állandó értéken tartottuk.

A szimulált  $t_i$  fordítottan arányos a  $K_{HA}$ ,  $k_{27}$  paraméterekkel, valamint  $[H^+]_0$  négyzetével, amit az (50) egyenlet mutat. A  $k_{27}$  sebességi együtthatóra vonatkozóan Luo és Epstein is hasonló következtetésre jutott.<sup>69</sup>

$$t_i \propto \frac{1}{K_{HA}k_{27}[H^+]_0^2} \quad (50)$$

Mindhárom reakció esetében kísérletesen vizsgáltam a  $t_i$  függését a kiindulási hidrogénion koncentrációtól. Itt a különböző  $[H^+]_0$ -t különböző mennyiségű kénsav hozzáadásával állítottam be, a többi koncentrációt állandó értéken tartottam. Eredményeimet a 47. ábrán foglaltam össze.



47. ábra. Kísérletileg mért inflexiós idő a kiindulási hidrogénionion koncentráció logaritmusának függvényében a jodátion – szulfition (▲), a bromátion – szulfition (▼) és a hidrogén-peroxid – szulfition reakciók során (■).

Kiindulási koncentrációk:  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 14 \text{ mM}$ ,  $[\text{IO}_3^-]_0 = 10 \text{ mM}$ ;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 70 \text{ mM}$ ,  
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 21 \text{ mM}$

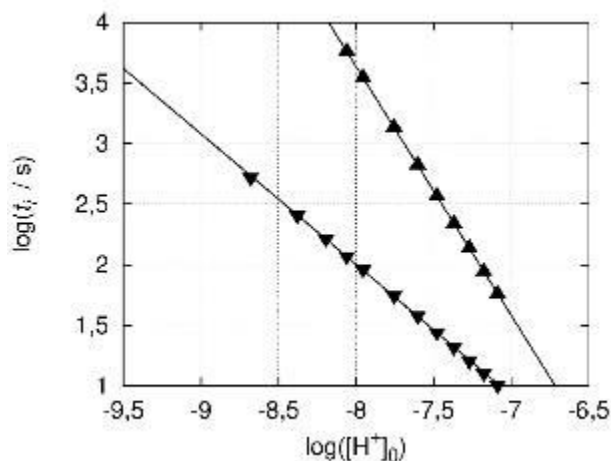
Mindhárom reakció esetén a  $\log(t_i / \text{s})$ -t a  $\log([\text{H}^+]_0)$  függvényében ábrázolva egyenest kapunk. Az adatokra illesztett egyenesek jellemzőit a 6. táblázat tartalmazza. Az eredmények jól tükrözik az oxidálószerük egymáshoz viszonyított erősségét: ugyanolyan inflexiós idő eléréséhez a hidrogén-peroxid esetén szükséges a legkevesebb hidrogénion, majd a bromátion, végül a jodátion következik. Hidrogén-peroxid használatakor ez 1-1,5 egységgel nagyobb pH-t jelent, mint bromát- és jodátiont alkalmazva.

6. táblázat: Az 47. ábra illesztett egyenseinek meredeksége és tengelymetszete

Reakció	Meredekség	Tengelymetszet
$\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$	$-1,02(\pm 0,03)$	$-4,4(\pm 0,1)$
$\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$	$-0,94(\pm 0,01)$	$-4,2(\pm 0,1)$
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-}$	$-0,88(\pm 0,03)$	$-5,0(\pm 0,2)$

Lényeges különbség az 46. ábra szimulációihoz képest, hogy a szimulációban  $t_i \propto \frac{1}{[H^+]_0^2}$  míg a kísérleteknél  $t_i \propto \frac{1}{[H^+]_0}$ , tehát reciprokos az összefüggés.

Az eltérés okának felderítésére számításokat végeztem úgy, hogy  $k_{27} = 0$  mellett  $k'_{27}$ -t változtattam. A 48. ábra az eredeti és az „új” szimulációs paraméterekkel kapott adatokat együtt tartalmazza.



48. ábra. Az inflexiós idő függése a kiindulási hidrogénion koncentrációtól (szimuláció).

Paraméterek:  $k_{27} = 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $k'_{27} = 0$  (▲) és  $k_{27} = 0$  és  $k'_{27} = 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (▼)

$k_{27} = 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $k'_{27} = 0$  alkalmazásakor az illesztett egyenes meredeksége  $-2,05(\pm 0,01)$ , de  $k_{27} = 0$  és  $k'_{27} = 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  esetén ez  $-1,07(\pm 0,05)$ . A második érték közelebb van a kísérletek során kapott meredekség értékéhez, tehát az inflexiós idő nagyrészt a nem katalitikus tagtól ( $k'_{27}$ ), a hidrogén-szulfid-ion oxidációjának sebességétől függ. A kénessav oxidációjának csak a reakció későbbi szakaszában nő meg a fontossága. Eredményeimet összefoglalva elmondható, hogy a szulfidion autokatalitikus oxidációjának realiztikus modelljében mind a katalizált, mind a nem katalizált tagnak fontos szerepe van.

### 5.1.1. Reverzibilis protonmegkötés hatása

A reverzibilis protonmegkötésnek fontos szerepe van a stacionárius mintázatok előállítása és pH függő reakciók pH oszcillátorokkal történő vezérlése során. A protonakceptor lehet indikátor, a hidrogénion diffúziós sebességének csökkentésére alkalmazott polikarboxilát, a kémiai energiát mechanikai munkává alakító gélek karboxilátcsoportja, vagy a fémionok megkötésére használt EDTA<sup>4-</sup> karboxilátcsoportja.

Vizsgáltam a protonmegkötés hatását a pH változásra és az inflexiós időre, ehhez az (R43) reakcióval egészítettem ki a Rábai-modellt. A pH változás hatékony tompításához a hidrogénion megkötésére alkalmazott komponens savi disszociációs állandójának ( $K_{HD}$ ) nagyobbak kell lennie, mint az oxidálható sav savi disszociációs állandója ( $K_{HA}$ ). A mintázatképződési kísérleteknél a szulfition savi disszociációs állandója  $K_{HA} = 1,07 \times 10^{-7}$ ; a protonmegkötésre alkalmazott poliakrilsav disszociációs állandója  $K_{HD} = 10^{-5} - 10^{-6}$ .

Ha  $[D^-]_0 \ll [HA]_0$  és  $[HD]_0 = 0$  a  $D^-$  hatása a kiindulási pH-ra nézve nem számottevő, mivel  $A^-$  erősebb bázis, mint  $D^-$ . A reakció lejátszódását követően a protonmennyiség elegendő  $D^-$  protonálódásához, így  $[HD]_e \approx [D^-]_0$ . A reakció végbemenetele utáni hidrogénion koncentráció a termelődő és a  $D^-$  protonálódása során fogyott protonkoncentráció különbségeként számítható:

$$[H^+]_e = [HA]_0 - [D^-]_0 \quad (51)$$

A pH változás az alábbi egyenlettel számítható:

$$\Delta pH = \log\left(\frac{K_{HA}[HA]_0}{[A^-]_0([HA]_0 - [D^-]_0)}\right) = \Delta pH^* + \log\left(\frac{[HA]_0}{([HA]_0 - [D^-]_0)}\right) \quad (52)$$

ahol  $\Delta pH^*$  a nempufferelt közegben létrejövő pH változást jelöli.

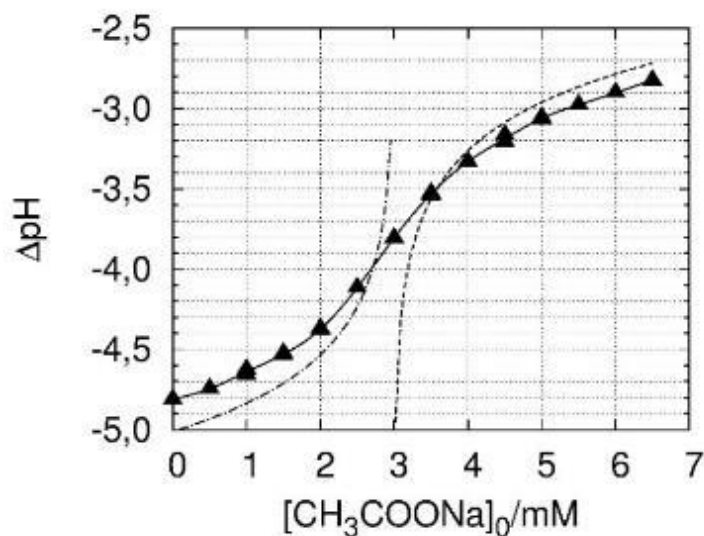
Abban az esetben, ha  $[D^-]_0 \gg [HA]_0$  a reakció utáni elegyet a HD és  $D^-$  konjugált sav-bázis pár pufferelem: a HD mennyisége a reakció során keletkezett hidrogénionokéval megegyezik. A végső hidrogénion koncentráció ennek alapján számítható:

$$[H^+]_e = K_{HD} \frac{[HD]_e}{[D^-]_e} = K_{HD} \frac{[HA]_0}{[D^-]_0 - [HA]_0} \quad (53)$$

A pH változás az alábbiak szerint adható meg:

$$\Delta pH = \log\left(\frac{K_{HA}([D^-]_0 - [HA]_0)}{K_{HD}[A^-]_0}\right) = \Delta pH^* + pK_{HD} + \log([D^-]_0 - [HA]_0) \quad (54)$$

Az egyenletek helyességét kísérletekkel ellenőriztem. A bromátion – szulfition reakcióhoz növekvő koncentrációban nátrium-acetátot ( $K_{HD} = 1,57 \times 10^{-5}$ ) adtam, és mértem az autokatalitikus reakció pH változását. A kísérleti és számított eredményeket a 49. ábra tartalmazza. Reverzibilis protonmegkötő jelenlétében a pH változás függ a  $[HA]_0$ -tól, annak hiányában viszont attól független, amit számításaim és kísérleteim is igazoltak.

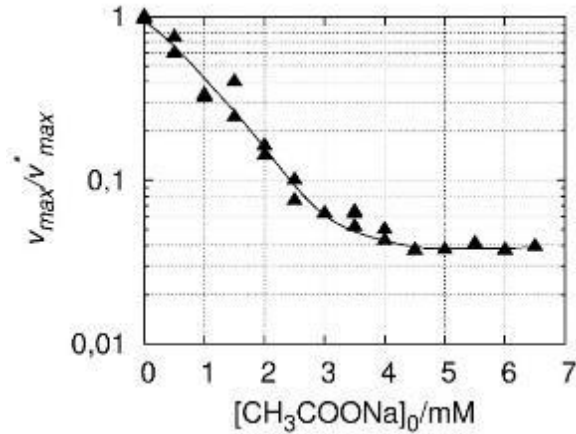


49. ábra. Bromátion – szulfition reakció során mért (háromszögek illetve folytonos vonal) valamint az (52) egyenlet (pontozott szaggatott vonal) és (54) egyenlet alapján számított (szaggatott vonal) pH változás a hozzáadott nátrium-acetát koncentráció függvényében.

Kísérleti körülmények:  $[SO_3^{2-}]_0 = 11 \text{ mM}$ ,  $[HSO_3^-]_0 = 3 \text{ mM}$ ;  $[BrO_3^-]_0 = 70 \text{ mM}$

Abból kiindulva, hogy a reakcióelegy kiindulási pH-ját  $D^-$  jelenléte nem befolyásolja, várhatóan az inflexiós időre sem gyakorol jelentős hatást. Kísérleteim és szimulációim során kevesebb, mint 10% változást tapasztaltam a  $t_i$ -ben annak ellenére, hogy a maximális reakciósebesség a  $[D^-]_0$  növelésével jelentősen csökkent. A bromátion – szulfition reakció során nátrium-acetát hozzáadásának hatására mért reakciósebesség változásokat az 50. ábra mutatja be.

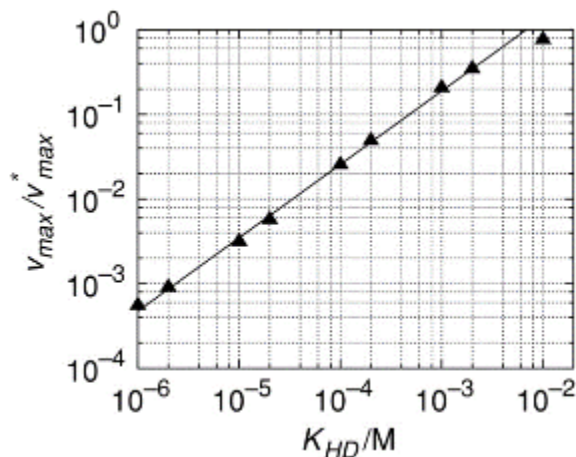




50. ábra. A bromátion – szulfition reakció során mért maximális reakciósebesség relatív változása a hozzáadott nátrium-acetát koncentráció függvényében.  $v_{\max}^*$  a nátrium-acetát hiányában mért maximális reakciósebességet jelöli.

Kísérleti körülmények:  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 11 \text{ mM}$ ,  $[\text{HSO}_3^-]_0 = 3 \text{ mM}$ ;  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 70 \text{ mM}$

A teljes reakció maximális reakciósebessége ( $v_{\max} = \left(\frac{d\text{pH}}{dt}\right)_{\max}$ ) 25-öd részére csökkent ahogy  $[\text{CH}_3\text{COONa}]_0$  nagyobb lett  $[\text{HSO}_3^-]_0$ -nál. A HD savi disszociációs állandójának hatását szimuláció segítségével tanulmányoztam, eredményeimet az 51. ábra mutatja be. Látható, hogy minél gyengébb a hozzáadott sav (kisebb a savi disszociációs állandója), annál jobban csökkenti a teljes reakció maximális reakciósebességét. Ez a hatás a tömeghatás törvényét követi:  $\frac{v_{\max}}{v_{\max}^*} \propto K_{\text{HD}}^{0,87(\pm 0,01)}$ .



51. ábra. Szimulált relatív reakciósebesség változás a hozzáadott só savi disszociációs állandójának függvényében.

Paraméterek:  $k_{27} = 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $[B]_0 = 0,015 \text{ M}$ ,  $[HA]_0 = 0,003 \text{ M}$ ,  $[A^-]_0 = 0,007 \text{ M}$  és  $[D]_0 = 0,005 \text{ M}$ .  $v_{max}^*$  a só hiányában mért maximális reakciósebességet jelöli.

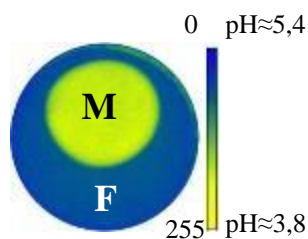
## 5.2. Térbeli bistabilitás és oszcilláció a BSF reakció-diffúzió rendszerben

### 5.2.1. Kísérletek

Kísérleteim során a már bemutatott tervező módszert használtam reakció-diffúzió mintázatok előállítására OSFR-ban. Ennek első lépése a térbeli bistabilitás tartományának megtalálása, amelyhez a kiindulási kénsavkoncentrációt használtam kontrollparaméterként. Ez a BSF hidrogénionra autokatalitikus rendszerben a pozitív visszacsatolás erősségére, míg a kiindulási [hexaciano-ferrát(II)]-ion koncentráció a negatív visszacsatolás erősségére jellemző kontrollparaméter.

Korong alakú OSFR-ban  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 5 \text{ mM}$  és  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4 \text{ mM}$  használata esetén a gél F állapotban van, ahol a reakcióextenzitás kicsi, a pH magas. Növelve a  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ -t ez az állapot 5,6 mM koncentrációig stabil és ott az alacsony pH-jú, nagy reakcióextenzitású M állapot jelenik meg, ami az gél egészére kiterjed. Az így kialakult mozgó reakció-diffúzió frontot az 52. ábra mutatja be. Az ábrát utólag az indikátor színeinek megfelelően visszaszíneztem a szürkeárnyalatos kép intenzitásértékeihez

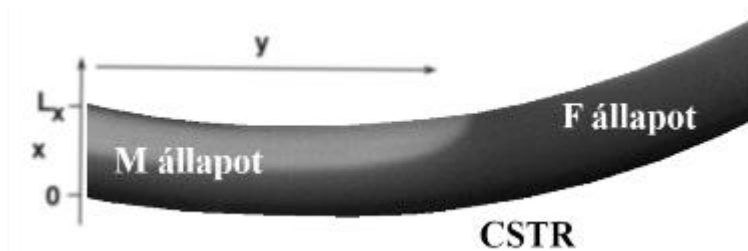
történt színhozzárendeléssel a bemutatott skála alapján: kék szín jelöli a 4,8 fölötti pH-t, tehát az F állapotot, sárga az ez alatti pH-t, az M állapotot.



52. ábra. Reakció-diffúzió front terjedése a BSF rendszerben korong alakú OSFR-ben: a adott kör alakú M állapot (sárga szín) terjed az F állapot (kék szín) rovására a gélben. Kísérleti körülmények:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 5 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,4 \text{ mM}$  A színezett ábra a szürkeárnyalatos képből az intenzitásértékekhez történő színhozzárendeléssel készült a bemutatott skála alapján.

Az M állapot a  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ -t csökkentve stabil  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,8 \text{ mM}$ -ig. Ezt a koncentrációt elérve F állapotú front indul és az F állapot stabilizálódik. Az F és M állapot stabilitási tartománya  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,8 \text{ mM} - 5,6 \text{ mM}$  koncentrációk között átfed, ez a térbeli binstabilitás. Ebben a tartományban kialakuló front sebessége és iránya a kiindulási kénsavkoncentrációtól függ, azaz az F állapot terjed az M rovására vagy fordítva. A kísérletekben megfigyelt frontok alakja sima, ez a jelleg mozgásuk során megmarad, azaz nem alakul ki olyan instabilitás, ami ezt megváltoztatná.

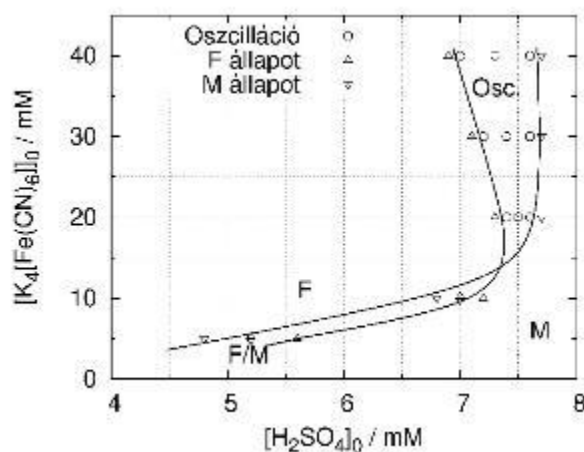
Gyűrű alakú OSFR-t használva tanulmányoztam a két állapotot és a közöttük létrejövő reakció-diffúzió frontot a diffúzió irányára merőleges irányból. Az állapotok stabilitási határai a nagyobb gélvastagság miatt eltérőnek adódtak. F állapotban a gél teljes vastagságban magas pH-jú; M állapotban a gél belseje alacsony, CSTR-ral érintkező része magas pH-jú. Ebből arra következtethetünk, hogy a belső részben a reakcióextenzitás nagy, míg a külső részen kicsi. A két állapotot és a közöttük kialakult reakció-diffúzió frontot mutatja be az 53. ábra.



53. ábra. Reakció-diffúzió front terjedése a BSF rendszerben gyűrű alakú OSFR-ben. Az adott körülmények között a gélben az M állapotú rész terjed az F állapotú rész rovására.

Kísérleti körülmények:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 5 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5 \text{ mM}$

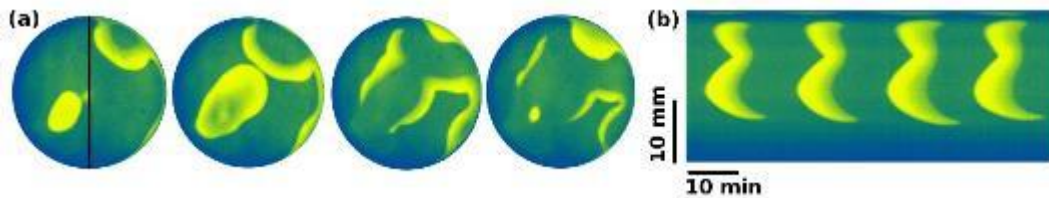
A negatív visszacsatolásért felelős komponens koncentrációjának – a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$ -nak – növelésével a bistabilitás paramétertartománya szűkül és a nagyobb  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$  felé tolódik el. Egy kritikus  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$  fölött térbeli oszcilláció jelenik meg pH-hullámok formájában. Ez  $w = 0,75 \text{ mm}$ -es gélben  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 14 \text{ mM}$ . A kísérleti eredményeket nemegyensúlyi fázisdiagramban foglaltam össze a  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 - [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$  paramétersíkban. Ezt mutatja az 54. ábra. A fázisdiagram kereszt alakú, a kritikus  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$  alatt térbeli bistabilitás, fölötté oszcilláció jelenik meg.



54. ábra. A BSF rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja OSFR-be a  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 - [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$  paramétersíkban.

Kísérleti körülmények:  $w=0,75 \text{ mm}$

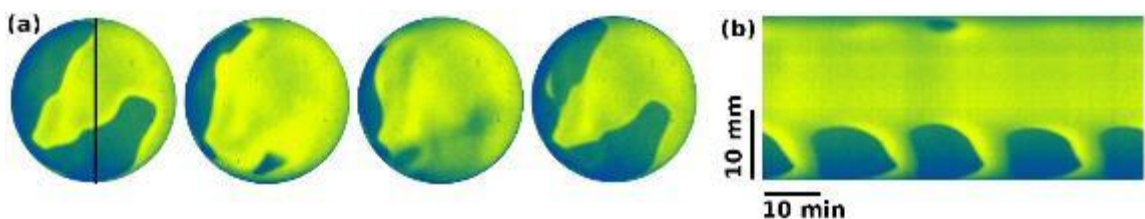
Az oszcilláció során a hullámok a gél különböző pontjairól, ún. pacemaker központokból indulnak, körkörösén haladnak, de a gél egészére nem terjednek ki. Kísérleteim alapján a BSF rendszer nagyon érzékeny a gélvastagságra. A gélvastagságban lévő apró változások stabilizálhatják, vagy destabilizálhatják a gél aktuális állapotát. Az 55. ábrán látszik, hogy az oszcilláció a gél széleit kivéve annak nagy részére kiterjed.



55. ábra. Oszcilláció a BSF reakció-diffúzió rendszerben korong alakú gélben (a), és annak idő-tér ábrája (b). Képek között eltelt idő 300 s.

Kísérleti körülmények:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 40 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 7,2 \text{ mM}$ . A fekete vonal az idő-tér ábra készítésének helyét jelzi.

Növelve a  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ -t, az oszcilláció csak a perem környékén jelenik meg, a gél közepén nem (56. ábra). Az oszcilláció éles hidrogénion koncentráció növekedéssel, pozitív fronttal (sárgából kékbe történő átmenet), és elhúzódó hidrogénion koncentráció csökkenéssel, negatív fronttal (kékből sárgába való átmenet) jellemezhető. Ezt az idő-tér ábrák ((b) részek) jól szemléltetik.

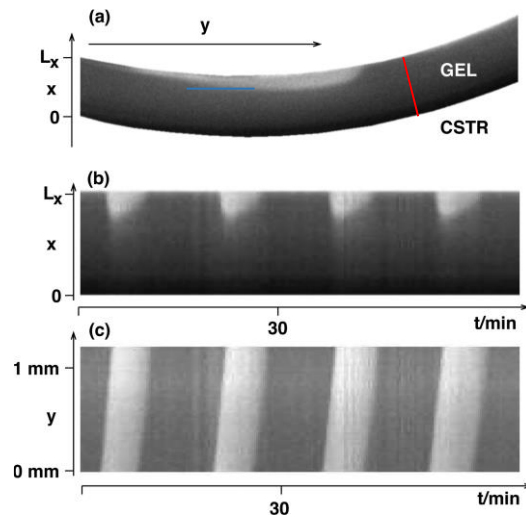


56. ábra. Oszcilláció a BSF reakció-diffúzió rendszerben korong alakú gélben (a), és annak idő-tér ábrája (b). Képek között eltelt idő 300s.

Kísérleti körülmények:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 40 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 7,4 \text{ mM}$ . A fekete vonal az idő-tér ábra készítésének helyét jelzi.

Gyűrű alakú gélben az oszcilláció a gél belső felében savas hullámként jelenik meg, ami a gél vastagságában ( $x$  irányú kiterjedésében) előre-hátra mozog. Az 57. ábra (a) részén

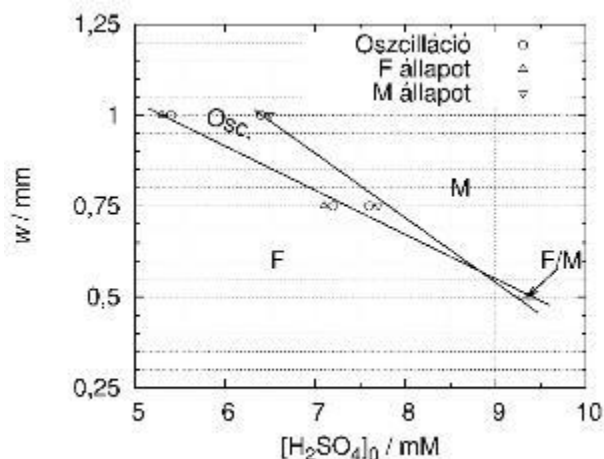
egy balról jobbra tartó savas reakció-diffúzió hullám látható. Az  $x$  irányú idő-tér ábra alapján ((b) rész) az oszcilláció relaxációs jellegű, ami csak a gél belső felére terjed ki. Periódusideje kb. 17 perc. A  $y$  irányú idő-tér ábrán ((c) rész) enyhe fáziseltolódás látható.



57. ábra. Oszcilláció a BSF reakció-diffúzió rendszerben korong alakú gélben (a), és annak idő-tér ábrája az  $x$  (b) és  $y$  (c) tengely mentén. Az idő-tér ábrák készítésének helyét az (a) ábrán piros (b) és kék (c) vonalak jelölik.

Kísérleti körülmények:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 20\text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,6\text{ mM}$

Vizsgáltam a gélvastagság hatását az oszcillációs tartományra. Eredményeimet az 58. ábrán látható nemegyensúlyi fázisdiagramon foglaltam össze.



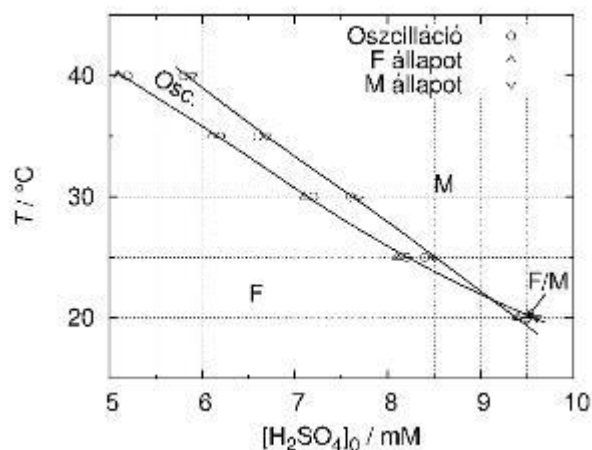
58. ábra. A BSF rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja OSFR-ben a  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 - w$  paramétersíkban.

Kísérleti körülmények:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 30 \text{ mM}$

A  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$  kivételével azonos paraméterek esetén a gélvastagság növelésével az oszcillációs tartomány kiszélesedik és kisebb  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$  felé tolódik. A gél vastagságának csökkentésével ez a tartomány szűkül, majd kb. 0,6 mm alatt megszűnik az oszcillációs jelleg. Vastagabb gél esetén a komponenseknek több idejük van egymással reagálni, ezért az M állapot kialakulásához kisebb  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$  is elegendő. A fázisdiagram jól mutatja, hogy a  $w$  jó kontrollparaméter, az oszcillációs viselkedés érzékeny annak változtatására. A kísérletek során alkalmazott 0,75 mm gélvastagságnál használt kénsav koncentrációk esetén az oszcillációs tartomány teljes szélessége 0,06 mm körüli. A kísérletekhez használt hidrogél készítése során a század milliméteres eltérés a gélvastagságban elkerülhetetlen. A rendszer érzékenysége a gélvastagságra és a gélvastagság inhomogenitása okozhatta az 55-56. ábrákon látható eltérő oszcillációs viselkedést a gél pereme és belső fele között. Kísérleteim reprodukálhatósága ugyanazon a gélen 0,1 mM  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$  értéken belül volt.

A reakció hőmérsékletfüggését Orbán és munkatársai vizsgálták CSTR-ban. Megállapították, hogy a hőmérséklet növelésével az oszcilláció paramétertartománya kiszélesedik, a bistabilitásé szűkül. Az általam használt kísérleti paramétereknél  $20^\circ\text{C}$ -on az oszcilláció megszűnt, és csak bistabilitást figyeltem meg. Az oszcilláció tehát csak  $20^\circ\text{C}$  hőmérséklet fölött jelent meg. A hőmérséklet növekedésével kis mértékben

szélesedett az oszcilláció  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ -ban mért paramétertartománya, és eközben a kisebb  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$  értékek felé tolódott. Ezt mutatja az 59. ábra.



59. ábra. A BSF rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja OSFR-ben a  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 - T$  paramétersíkban.

Kísérleti körülmények:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 30 \text{ mM}$

A hőmérséklet változtatása a kémiai reakciók, valamint a CSTR és a gél közötti diffúziós anyagtranszport sebességét is befolyásolja. A hőmérséklet növelése az autokatalitikus reakciókat gyorsítja, ezáltal az M állapot kialakulásának kedvez. Ezzel szemben a diffúzió, valamint a CSTR és gél közötti anyagáramlás sebessége is nő, amely a kis reakcióextenzitású F állapot felé viszi a rendszert. Kísérleti eredményeim azt mutatják, hogy a két ellentétesen ható változás közül az autokatalitikus reakciók gyorsulása dominál.

A hőmérsékletváltoztatás oszcillációs viselkedésre kifejtett hatása leírható a  $Q_{10}$  hőmérsékleti koefficienssel. Ez a  $10^\circ\text{C}$ -onkénti periódusidők hányadosa, ami az (55) egyenlet alapján számítható ki:

$$Q_{10} = \left( \frac{T_{per2}}{T_{per1}} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}} \quad (55)$$

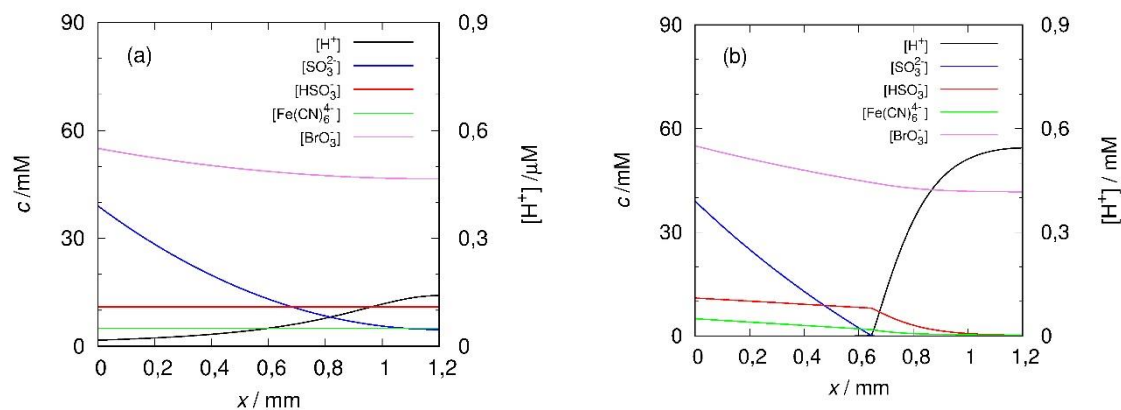
ahol  $T_1$  és  $T_2$  a két különböző hőmérséklet,  $T_{per1}$  és  $T_{per2}$  az ehhez tartozó periódusidők. Rábai és munkatársai CSTR-ban megmérték a pH oszcillátorok – és a közéjük tartozó BSF reakció –  $Q_{10}$  hőmérsékleti koefficiens értékeit. Erre 1,8 – 2,2 értéket kaptak, ami



jellemző a kémiaailag vezérelt rendszerekre.<sup>70</sup> OSFR méréseim során a periódusidők alapján számítottam a  $Q_{10}$  értékét és 1,9 -et kaptam. Tehát a periódusidőt elsődlegesen a kémiai reakciók kinetikája szabja meg, és nem a diffúzió.

### 5.2.2. Szimulációk

A kísérletek végrehajtásakor csak a pH indikátor színváltozása látható, ami egy térbeli hidrogénionelosztást mutat. A szimulációk során lehetőség van minden komponens koncentrációprofiljának vizsgálatára a CSTR-ban és a gélben egyaránt. A 60. ábra tipikus koncentrációprofilokat mutat a gélben a bistabilitási tartományban azonos kiindulási koncentrációk esetén, a két különböző stacionárius állapotban. Megállapítható, hogy a CSTR F állapota ellenére a CSTR és gél határán ( $L_x=0$ ) az összetétel nem egyezik meg a betáplálási koncentrációkkal. F állapotban a bromátion és szulfition koncentrációja a gél belseje felé haladva kismértékben csökken; a [hexaciano-ferrát(II)]-ion és hidrogén-szulfid-ion koncentráció a gél egészében közel állandó. A pH-ra jellemző  $[\text{HSO}_3^-]/[\text{SO}_3^{2-}]$  arány 0,282-ről ( $x = 0$  mm) 2,34-re ( $x = 1,2$  mm) nő.

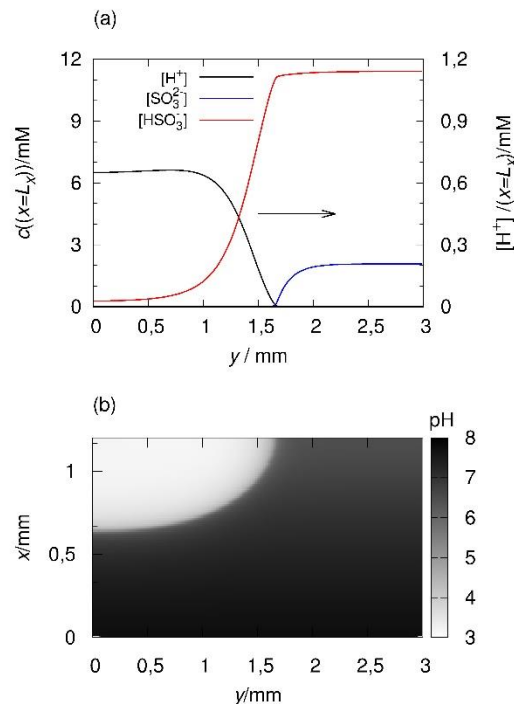


60. ábra. Az F (a) és M állapot (b) koncentrációprofilja szimulációkban. A fekete, kék piros, zöld és rózsaszín vonalak sorrendben a  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{SO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{HSO}_3^-]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$  és  $[\text{BrO}_3^-]$  koncentrációkat jelölik. A  $[\text{H}^+]$  értékeit a jobb oldali y skála mutatja.

Paraméterek:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 5$  mM,  $[\text{H}^+]_0 = 11,0$  mM,  $w = 1,2$  mm

M állapotban a hidrogénion koncentráció a gél közepe környékén ugrásszerűen megnő. A CSTR és a gél határától ezen pontig a szulfition koncentráció csaknem lineárisan csökken. A gél savas részén a [hexaciano-ferrát(II)]-ion és hidrogén-szulfid-ion koncentrációja a gél belseje felé haladva nullára csökken. A bromátion koncentrációprofilja az F állapothoz hasonló. A hidrogénion-koncentráció a gél belsejében ( $x = L_x$  pontján) jelentősen eltérhet a  $[H^+]_0$ -tól: az ábrán  $[H^+]_0 = 11,0$  mM, az átjárhatatlan fal határán ez csak 0,54 mM.

A bistabilitás paramétertartományában megfelelő savas perturbációval létrehozható reakció-diffúzió front. A szimulációkban kapott (61. ábra) és kísérletesen előállított (53. ábra) F és M állapot közötti reakció-diffúzió front alakja jó egyezést mutat.

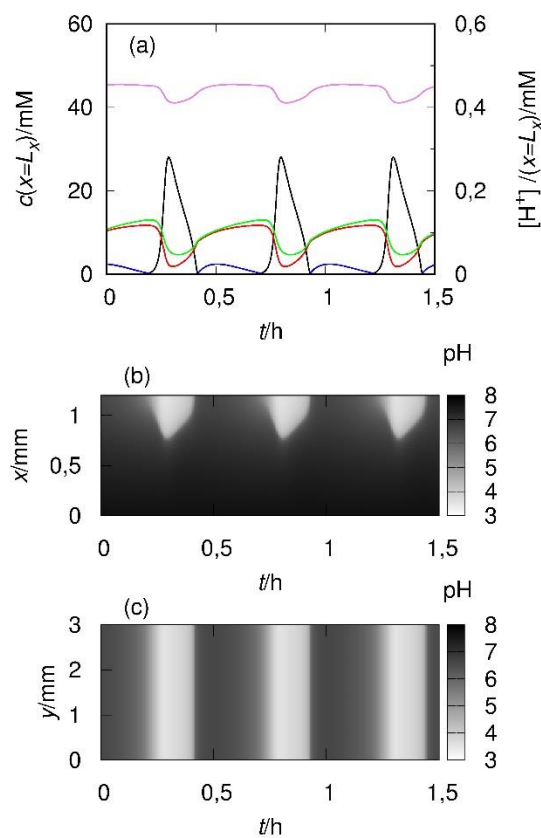


61. ábra. Szimulált reakció-diffúzió front: koncentrációprofil az  $y$  tengely mentén  $x = L_x$  esetén (a), és pH profil az  $x, y$  síkban (b). A front balról jobbra terjed. A fekete kék és piros vonalak sorrendben a  $[H^+]$ ,  $[SO_3^{2-}]$ ,  $[HSO_3^-]$  koncentrációkhoz tartoznak. A  $[H^+]$  értékeit a jobb oldali  $y$  skála mutatja.

Paraméterek:  $[Fe(CN)_6^{4-}]_0 = 5$  mM,  $[H^+]_0 = 11,5$  mM,  $w = 1,2$  mm

Mindkét ábrán éles görbület látható, hogy a front derékszögben kapcsolódjon az átjárhatatlan fal határához. A front határán a szulfiton teljes mértékben elfogy, a hidrogénion a hidrogén-szulfit-ionok rovására termelődik. A front hidrogénion profilja a hidrogénion fogyasztó reakció jelenlététől függően maximumot mutat.

Egy kritikus  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$  fölött a bistabilitás eltűnik, helyette oszcilláció jelenik meg. Kísérleteimben ez a határ 15 mM körül volt. A numerikus szimulációkban megjelenő oszcilláció a 62. ábrán látható. Az idő-tér ábrák ((b), (c)) jó egyezést mutatnak a kísérleti eredményekkel.



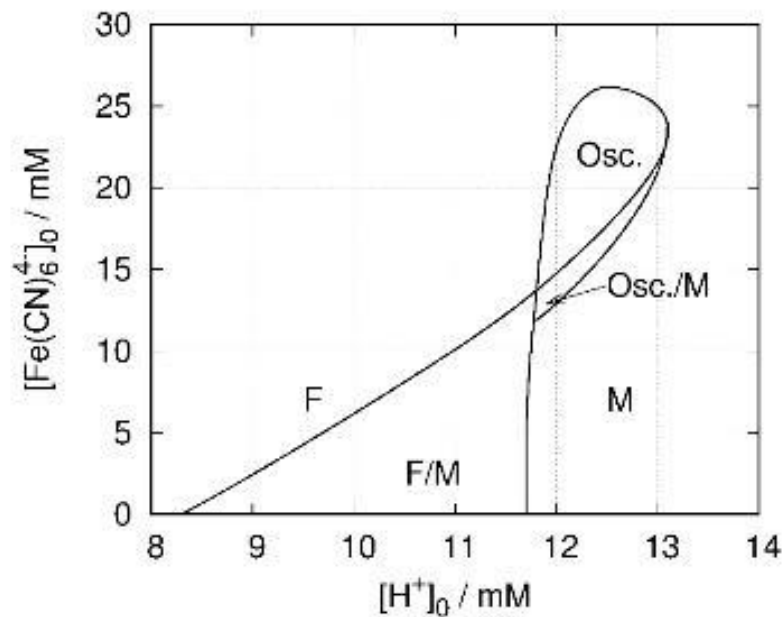
62. ábra. Szimulált térbeli oszcilláció: koncentrációk változása a gél  $x = L_x$  pontján (a), és a hozzátartozó idő-tér ábra az  $x$  (b) és  $y$  tengely mentén (c). A fekete, kék piros, zöld és rózsaszín vonalak sorrendben a  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{SO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{HSO}_3^-]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$  és  $[\text{BrO}_3^-]$  jelölik.

A  $[\text{H}^+]$  értékeit a jobb oldali  $y$  skála mutatja.

Paraméterek:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 15 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 12,2 \text{ mM}$ ,  $w = 1,2 \text{ mm}$

A szimuláció során használt kinetikai paraméterek 25°C-on érvényesek, viszont kísérleteimet 30°C-on végeztem. Figyelembe véve, hogy az 5°C hőmérsékletemelés a periódusidőt 1,5 faktoral csökkenti, a kísérletileg tapasztalt és számolt periódusidők jó egyezést mutatnak. Az az egy fontos különbség van közöttük, hogy a szimulációkban homogénen, y tengely menti fáziseltolódás nélkül jelenik meg az oszcilláció. Ezt a szimulált reaktor kis y irányú kiterjedése, továbbá a kísérletek során használt gél strukturális inhomogenitása okozhatja. A koncentráció-idő görbén látható, hogy a hidrogénion antifázisban oszcillál a szulfit-, a hidrogén-szulfit-, a bromát-, és a [hexaciano-ferrát(II)]-ionokhoz képest. A bromátion koncentrációváltozása az oszcilláció során kicsi.

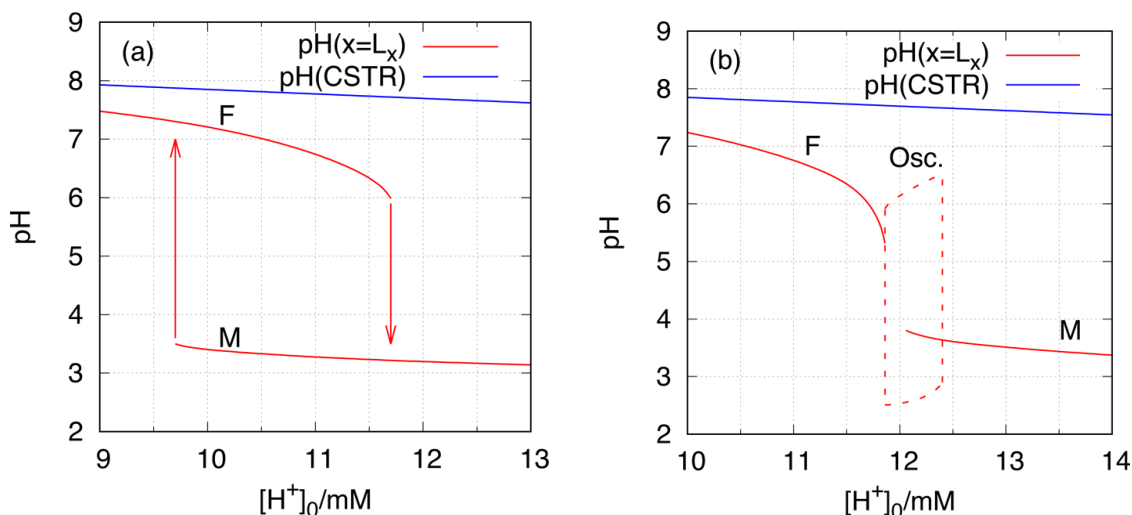
A  $[H^+]_0 - [Fe(CN)_6^{4-}]_0$  paramétersíkban felvett fázisdiagram (63. ábra) tipikus kereszt alakú.



63. ábra. A BSF rendszer számolt nemegyensúlyi fázisdiagramja OSFR-ben a  $[H^+]_0 - [Fe(CN)_6^{4-}]_0$  paramétersíkban.

Paraméterek:  $w=1,2$  mm

A rendszer a kísérletekkel megegyező módon a kritikus  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$  alatt csak bistabilitást mutat. Az  $x = L_x$  pont pH-ját a  $[\text{H}^+]_0$  függvényében mutató bifurkációs diagramok ezt szemléltetik (lásd 64. ábra). A szimulációs körülmények között  $[\text{H}^+]_0 = 9$  mM-ról indulva  $[\text{H}^+]_0 = 11,7$  mM-ig a gél F állapotban van. Ennél nagyobb koncentrációknál az M állapot stabil. Csökkentve a  $[\text{H}^+]_0$ -t, az M állapot  $[\text{H}^+]_0 = 9,7$  mM-nál válik instabillá.



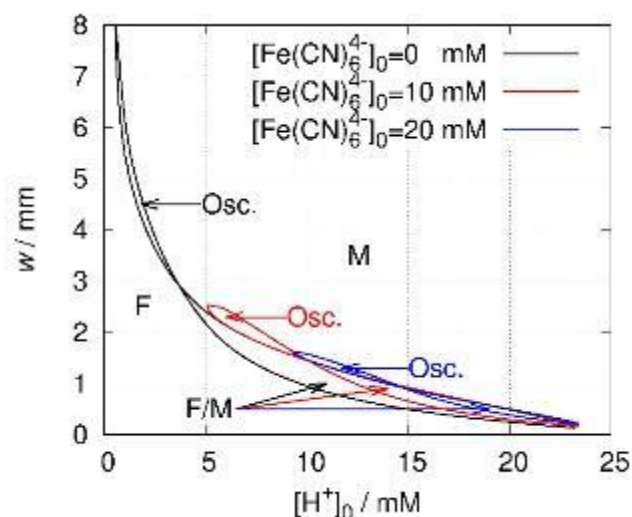
64. ábra. Bifurkációs diagram a BSF rendszer modelljében  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 5$  mM-nál (a) és  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 15$  mM-nál (b). A piros vonal a gél  $x = L_x$  pontján, a kék a CSTR-ban mutatja a pH-t a  $[\text{H}^+]_0$  függvényében.

Paraméterek:  $w=1,2$  mm

A gélben az oszcilláció ugrásszerűen, véges amplitúdóval jelenik meg; mindkét stacionárius állapot stabilitási tartománya átfed az oszcillációéval; az oszcilláció és M állapot közötti átfedés is jelentős.

Eddigi vizsgálataim során csak a [hexaciano-ferrát(II)]-ion okozta negatív visszacsatolást tapasztaltam. Az R21 egyenlet (szulfition részleges oxidációja) alapján létrejövő és a hosszú hatótávolságú aktiváció szolgáltatja negatív visszacsatolásokat nem sikerült megfigyelni. De Kepper és munkatársai szerint a negatív visszacsatolás hatása függ a gélvastagságtól, ami szimulációkkal jól tanulmányozható.

A  $[\text{H}^+]_0 - w$  paramétersíkban felvett fázisdiagramot az 65. ábra mutatja be.



65. ábra. A BSF rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramjai OSFR szimulációban a  $[H^+]_0 - w$  paramétersíkban.

Paraméterek:  $[Fe(CN)_6^{4-}]_0 = 0$  mM (fekete vonal),  $[Fe(CN)_6^{4-}]_0 = 10$  mM (piros vonal) és  $[Fe(CN)_6^{4-}]_0 = 20$  mM (kék vonal).

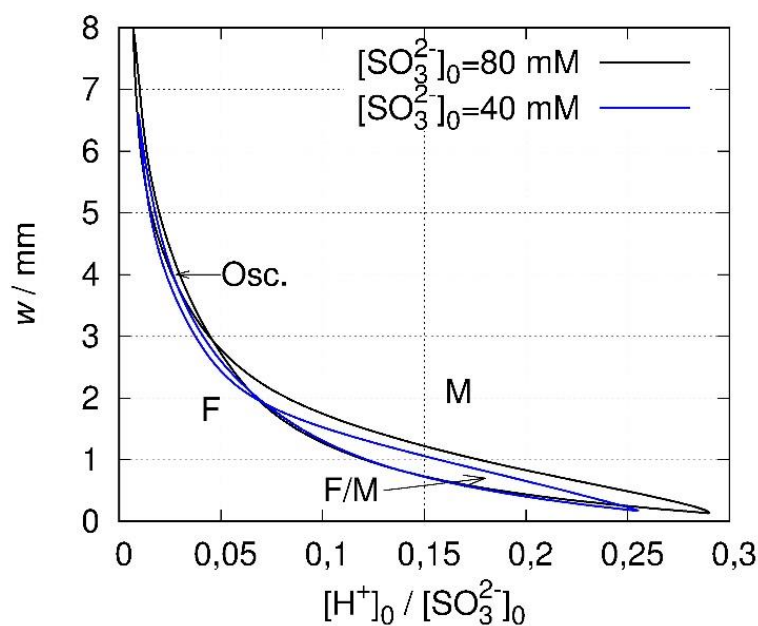
Ez reciprok függvény, amit a diffúzió időskálája és a bromátion és szulfition közötti reakció indukciós ideje határoz meg: ha az első hosszabb, mint a második, a gél M állapotban van. A diffúziós betáplálás időskálája ( $\tau_f$ ) a gélvastagság négyzetével ( $w^2$ ) arányos, ami  $D_i$  diffúziós állandójú reaktánsokra a gél és az átjárhatatlan fal határán ( $x = L_x$ ) számítható:  $\tau_f = \frac{w^2}{D_i}$ . A Landolt-típusú reakciók kinetikai vizsgálatai szerint az indukciós idő ( $\tau_i$ ) a kiindulási hidrogénion koncentrációval fordítottan arányos:  $\tau_i \propto [H^+]_i^{-1}$ . Ez alapján vékonyabb gélben nagyobb  $[H^+]_0$  szükséges az M állapot eléréséhez.

[Hexaciano-ferrát(II)]-ion hiányában 3 mm gélvastagságig térbeli bistabilitás, fölötte oszcilláció alakulhat ki. Az oszcilláció megjelenését az R21 reakció okozza, annak reakciósebességi együtthatóját önkényesen nullára állítva az oszcilláció megszűnik. A [hexaciano-ferrát(II)]-ion koncentráció növelésével az oszcillációhoz szükséges kritikus gélvastagság csökken, az oszcillációs tartomány nagyobb  $[H^+]_0$  felé tolódik. A hidrogénion fogyasztó lépést R21 illetve R30 és R31 reakciók együtt alkotják, azok hatása nem választható szét. A tipikus kísérleti gélvastagságok esetén ( $w = 0,75 - 3$  mm)

a szimulációk alapján [hexaciano-ferrát(II)]-ion hiányában nem várható oszcilláció megjelenése.

Az 65. ábra szerint bistabilitás és oszcilláció csak egy bizonyos gélvastagság tartományban jöhet létre. Az oszcillációs viselkedés felső  $w$  határa a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$  növelésével csökken: [hexaciano-ferrát(II)]-ion nélkül 8,0 mm,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 20 \text{ mM}$ -nál 1,6mm. A bistabilitás alsó határa 0,13 mm-ről 0,21 mm-re nő a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$  nulláról 20 mM-ra való emelése során.

A IS rendszer kísérletes tapasztalatai alapján feltételeztem, hogy ez a viselkedés kisebb szulfition koncentrációk esetén kedvezményezettebb. A különböző  $[\text{SO}_3^{2-}]_0$ -knál szimulációkat végeztem, ekkor a  $[\text{H}^+]_0 / [\text{SO}_3^{2-}]_0$  arányt használtam skálaként. Az így készült fázisdiagramot a 66. ábra mutatja.

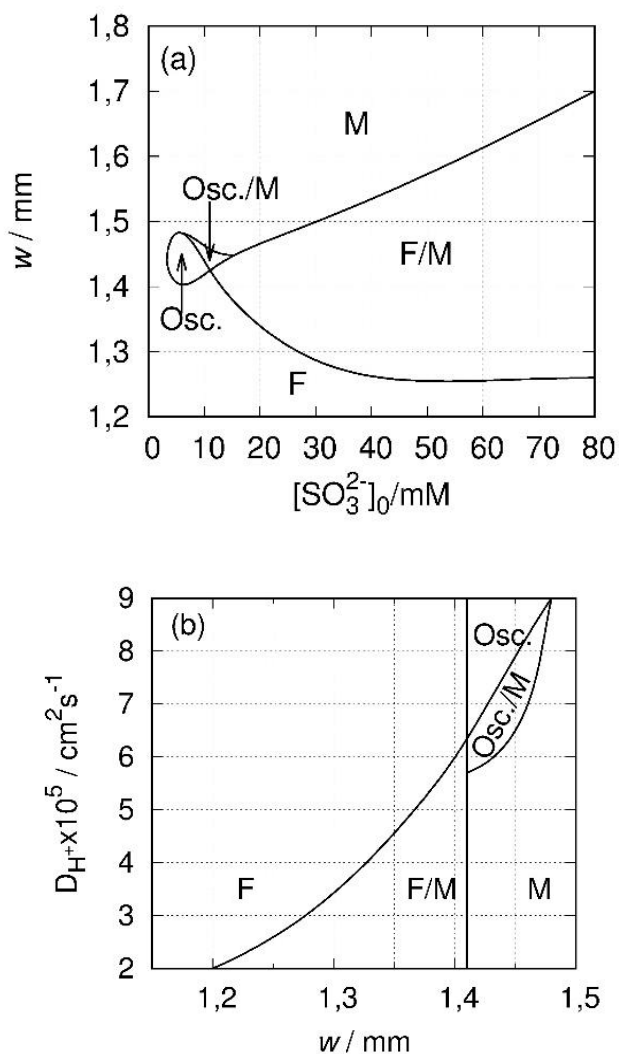


66. ábra. A BSF rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja OSFR szimulációkban a  $[\text{H}^+]_0 / [\text{SO}_3^{2-}]_0 - w$  paramétersíkban.

Paraméterek:  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 80 \text{ mM}$  (fekete vonal) és  $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 40 \text{ mM}$  (kék vonal)

$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 0 \text{ mM}$

Az ábrán [hexaciano-ferrát(II)]-ion hiányában megfigyelt oszcilláció a hosszú hatótávolságú aktiváció nélkül jött létre. A kis  $[H^+]_0/[SO_3^{2-}]_0$  arány ( $<0,07$ ) kinetikailag vezérelt oszcillációt, a nagy a bistabilitás létrejöttét támogatja. Az arányt 0,1-en tartva felvettem a fázisdiagramot a  $[SO_3^{2-}]_0 - w$  paramétersíkban (67. ábra (a) rész).



67. ábra. A BSF rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramjai OSFR szimulációkban a

$[SO_3^{2-}]_0 - w$  (a) és  $w - D_{H^+}$  (b) paramétersíkokban.

Paraméterek:  $[Fe(CN)_6^{4-}]_0 = 0$  mM, (a)  $[H^+]_0/[SO_3^{2-}]_0 = 0,1$ ,

(b) esetén  $[SO_3^{2-}]_0 = 6$  mM,  $[H^+]_0 = 0,6$  mM



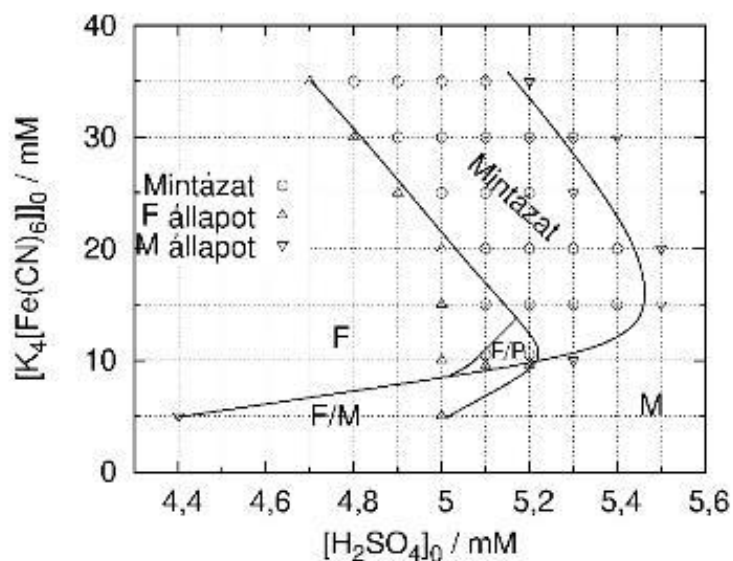
Kis  $[\text{SO}_3^{2-}]_0$ -nál kis stabilitási tartományban létrejöhet térbeli oszcilláció. Az oszcilláció eredetének tisztázására az R21 reakció sebességi állandóját nullára állítottam, de ez nem szüntette meg az oszcillációt, így az oszcilláció nem kinetikai eredetű.

A  $w - D_{\text{H}^+}$  paramétersíkban felvett fázisdiagramon (67. ábra (b) rész) látszik, hogy ezt az oszcillációt a hosszú hatótávolságú aktiváció okozza. A hidrogénion diffúziós együtthatóját önkényesen csökkentve az oszcilláció megszűnik:  $D_{\text{H}^+} = 5,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  alatt csak az F és M állapotok közötti bistabilitást találtam. A hosszú hatótávolságú aktiváció okozta oszcilláció csak egy szűk gélvastagság-tartományban jelentkezett, ami a kísérletes megfigyelést nagyon megnehezíti.

### 5.3. Mintázatképződés NaPAA jelenlétében

Reakció-diffúzió rendszerekben a hosszú hatótávolságú inhibíció stacionárius mintázatok kialakulását eredményezheti. Ekkor az aktivátornak lassabban kell diffundálnia, mint az inhibitornak. A tervező módszer szerint hidrogénionra autokatalitikus rendszerekben az aktivátor hidrogénion diffúziós sebessége kis mozgékonyaságú polielektrolittal csökkenthető. A Landolt-típusú rendszerekben hidrogén-peroxid és jodátion oxidálószeres esetén erre a célra a NaPAA-t találták alkalmasnak. Kísérleteim során ezt alkalmaztam.

A 68. ábra a BSF rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramját mutatja  $[\text{NaPAA}]_0 = 9 \text{ mM}$  jelenlétében a  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 - [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$  paramétersíkban.



68. ábra. A BSF rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja OSFR-ben a  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 - [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$  paramétersíkban  $[\text{NaPAA}]_0 = 9 \text{ mM}$ -nál. F/P az F állapot és mintázatképződés közötti bistabilitást jelöli.

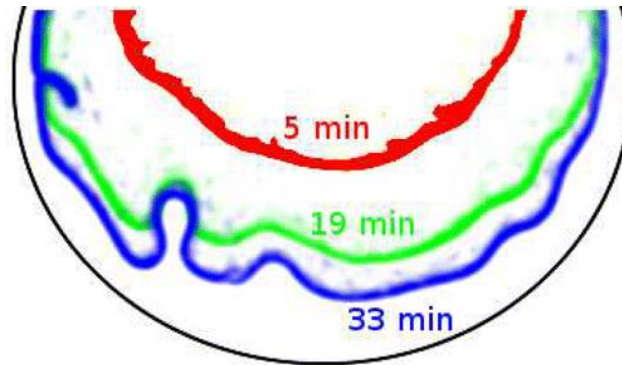
Kísérleti körülmények:  $w = 0,75 \text{ mm}$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$

A kísérleti körülményeim között érdekes jelenségeket  $4,4 \text{ mM} < [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 < 5,6 \text{ mM}$  között találtam. [Hexaciano-ferrát(II)]-ion hiányában az R7, R8, R10 reakciók sztöchiometriája alapján, a (46) egyenlet szerint a reakció során képződő hidrogénion mennyisége egyenlő a betáplált hidrogén-szulfid-ion és kénsav teljes mennyiségével. Az immobilis karboxilcsoportok mennyisége (9 mM) ennek alapján a fenti  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$  intervallumban egyenlő vagy kicsit kevesebb, mint a reakcióban termelődő hidrogénionok mennyisége (8,8 – 11,2 mM). Stacionárius mintázatok kialakulását tapasztaltam alacsonyabb  $[\text{NaPAA}]_0$  esetén (pl. 3 mM) is. A mintázatok kifejlődésének gyorsítása érdekében kísérleteimet magasabb hőmérsékleten ( $T = 35^\circ\text{C}$ ) végeztem.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 5 \text{ mM}$  esetében – ahogyan NaPAA hiányában is – térbeli bistabilitást mutatott a rendszer, ahol reakció-diffúzió front kialakulása és terjedése figyelhető meg. Itt nem tudtam megfigyelni egyértelműen a várt morfológiai instabilitást.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 10 \text{ mM}$ -nál a betáplálási kénsav koncentrációját 5,3 mM-ig emelve a homogén F állapot stabil, majd front indul el és M állapotba megy át a gél. A kezdetben

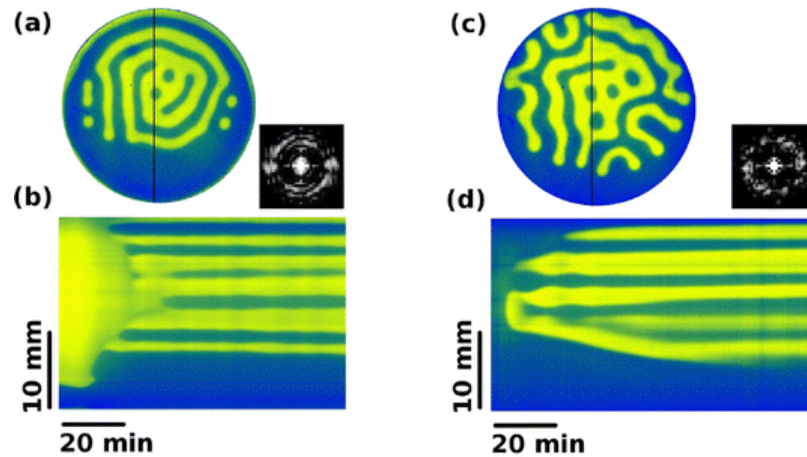
sima front terjedése közben az instabilitás miatt begyűrődik, és a 69. ábrán látható „ujjasodás” alakul ki. Ez a jelenség nem eredményez térkitöltő mintázatot.



69. ábra. Reakció-diffúzió front instabilitás  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,3 \text{ mM}$ . A frontok határa három különböző pillanatban kirajzolva.

Kísérleti körülmények:  $w = 0,75 \text{ mm}$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$

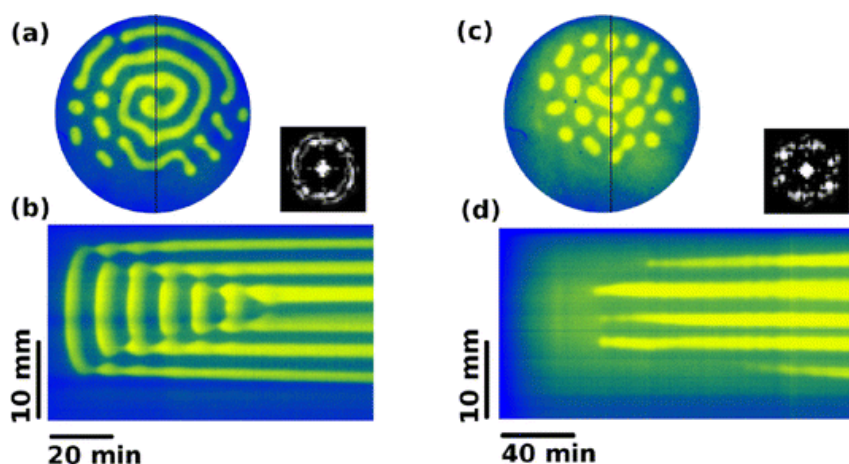
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,2 \text{ mM}$ -nál a gél M állapotból F állapotba megy át: az M állapot a gél teljes területén instabillá válik, ami M állapotú szigetek képződését eredményezi. Ezt a 70. ábra (a-b) mutatja be. A taszító kölcsönhatás megakadályozza a szigetek egyesülését és labirintusmintázat kialakulásához vezet. A felvételek 2D Fourier transzformációjával két hullámhossz számítható:  $\lambda = 2,7 \text{ mm}$  és  $\lambda = 3,6 \text{ mm}$ . Ez a mintázatképződési tartomány az F állapottal átfed.



70. ábra. Kísérletileg előállított mintázatok és azok 2D Fourier spektruma  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 10 \text{ mM}$ -nál (a) és  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 15 \text{ mM}$ -nál (c), illetve a hozzájuk tartozó idő-tér ábrák (b) és (d).

Kísérleti körülmények:  $w = 0,75 \text{ mm}$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,2 \text{ mM}$ . Az idő-tér ábra készítésének helyét a pillanatképen fekete függőleges vonal jelöli.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 15 \text{ mM}$ -nál az F állapot instabilitása a 70. ábra (c) és (d) részén látható stacionárius labirintusmintázat kialakulását eredményezi. A mintázatképződés oszcilláción keresztül M állapotú területek megjelenésével kezdődik, ami M állapotú szálakat hagy maga után. A labirintus a szálak növekedése és taszító kölcsönhatás következtében alakul ki. A szálak zsugorodhatnak és duzzadhatnak, ha nincs kritikus közelségben másik front. Ez addig zajlik, míg a szálak közötti taszítás miatt le nem áll a térkitöltő folyamat. Eredményképpen  $\lambda = 2,7 \text{ mm}$  körüli hullámhosszú labirintusmintázat keletkezik.



71. ábra. Kísérletileg előállított mintázatok és azok 2D Fourier spektruma  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 25 \text{ mM}$ -nál (a) és  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 35 \text{ mM}$ -nál (c), illetve a hozzájuk tartozó idő-tér ábrák (b és d).

Kísérleti körülmények:  $w = 0,75 \text{ mm}$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,0 \text{ mM}$  (a,b) és  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,0 \text{ mM}$  (c,d) Az idő-tér ábra készítésének helyét a pillanatképen fekete függőleges vonal jelöli.

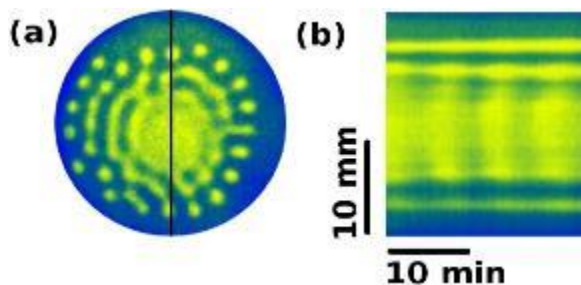
A  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$  további emelése a mintázatképződés oszcillációs jellegét erősíti.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 25 \text{ mM}$ -nál az F állapot  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,0 \text{ mM}$ -nál instabillá válik és oszcilláció alakul ki. A hullámok megállnak és szálakat vagy foltokat hagynak maguk után, ha a gél vastagabb részéhez, széléhez vagy létező stacionárius szálhoz érnek. Az oszcilláló terület szűkül, majd eltűnik a stacionárius struktúrák növekedésével, amit a 71. ábra (a-b) része mutat be. A végső mintázat hullámhossza  $\lambda = 2,7 \text{ mm}$ .

$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 35 \text{ mM}$  használatakor F állapotból indulva megfelelő  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$  hexagonális szimmetriát mutató alacsony pH-jú foltok létrejöttét indukálja (71. ábra (c-d)). A foltok egymás után jelennek meg egymás szomszédságában. A 2D Fourier spektrumon ugyanazon hullámhossznál hat nagy intenzitású jel figyelhető meg, amely hexagonális szimmetriát mutat. Ez a Turing-típusú bifurkáció hatására alakul ki. Az eltéréseket a tökéletes szimmetriától a mintázat és perem szimmetriája közötti eltérés eredményezheti. A hullámhossz az előzőekhez hasonlóan  $\lambda = 2,7 \text{ mm}$ .

### 5.3.1. Ionerősség hatása mintázatképződésre

Tóth és Horváth elméleti munkájukban megmutatták, hogy olyan reakciókban, amelyekben az ionok koncentrációgradiense szerepet játszik, a helyi elektromos mezőnek hatása van a kialakuló jelenségekre, így a mintázatképződésre is.<sup>71</sup> Különösen a „kulcsvegyülettel” ellentétes töltésű ionok hatása jelentős, ezek a mintázatképződés számára előnyös anyagáramláshoz vezetnek. Ez a hatás nagy koncentrációjú vezető só hozzáadásával elnyomható. A hozzáadott só hatásának tanulmányozására nátrium-szulfátot adtunk a NaPAA-t tartalmazó reakció-diffúzió rendszerhez.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 25 \text{ mM}$  és  $[\text{NaPAA}]_0 = 9 \text{ mM}$  jelenlétében hozzáadott só nélkül ( $I = 0,42 \text{ M}$ ) stacionárius mintázatok kialakulását tapasztaltam.  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 200 \text{ mM}$  jelenlétében ( $I = 0,72 \text{ M}$ ) nem tapasztaltam térbeli stacionárius struktúra megjelenését, csak elmosódott átmenetet a két állapot között. Alacsonyabb nátrium-szulfát koncentráció (100 mM) a mintázatképződési állapot időbeli instabilitását idézte elő. Kevert tér-időbeli dinamikát figyeltem meg, ahol a mintázat teljes egészében pulzált. Ezt mutatja be a 72. ábra.



72. ábra. Pillanatkép és idő-tér ábra a BSF reakció-diffúzió rendszerben.

Kísérleti körülmények:  $w=0,75 \text{ mm}$ ,  $T=35^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 100 \text{ mM}$ ,

$[\text{NaPAA}]_0 = 9 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 25 \text{ mM}$ .  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,6 \text{ mM}$ .

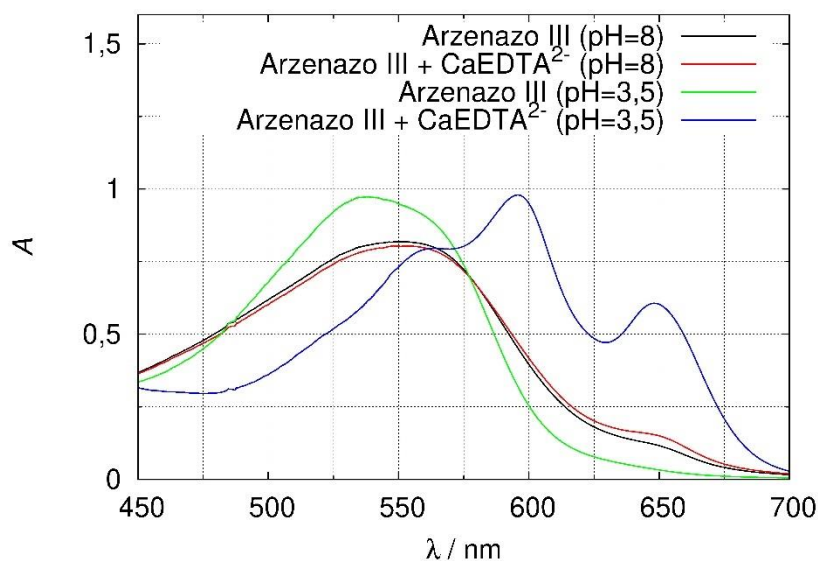
Az idő-tér ábra készítésének helyét a pillanatképen fekete függőleges vonal jelöli.

A pulzálás hozzáadott só nélkül nem volt megfigyelhető. Kísérleti eredményeim egyeznek az elméleti számításokkal, és bizonyítják, hogy a vezető só jelenléte a stacionárius mintázat kialakulása ellen hat a BSF rendszerben. A helyi elektromos mező által indukált anyagáramlás megszüntetésén kívül az ionerősség emelése növeli a hidrogénion diffúziós sebességét és a reakciósebességeket. A szulfátion pufferként is

viselkedhet savas közegben, de a BSF rendszer T állapotában, pH 3 felett a szulfátionok protonáltsága nagyon alacsony. Ezek a hatások destabilizálhatják a mintázatképződési állapotot. A kinetikai hatások ellenőrzésére CSTR kísérleteket végeztem. A nátrium-szulfát koncentrációt növelve nőtt az a  $[H_2SO_4]_0$  paramétertartomány, ahol oszcillációt találtam, ami megfelel az előbbieken leírt pulzáló mintázatnak.

#### 5.4. Kalciumion hullámok és mintázatok előállítása a BSF-CaEDTA rendszerben

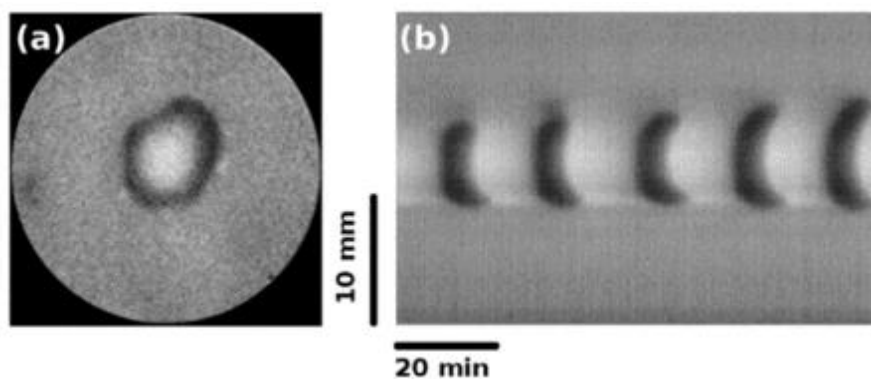
Orbán és munkatársainak munkája alapján, ha a BSF rendszerhez  $CaEDTA^{2-}$ -t adunk kalciumion oszcilláció indukálható. Az  $EDTA^{4-}$ -hoz nem kötött kalciumion vizualizálására Arzenazo III fémindikátort javasoltak. Az indikátoroldat spektrumát a 73. ábra mutatja be  $CaEDTA^{2-}$  jelenlétében és hiányában a BSF rendszer működése során várható minimális (pH=3,5) és maximális (pH=8) hidrogénion koncentrációnál.



73. ábra. Arzenazo III indikátor és kalciumkomplexének spektruma két különböző pH-n. A fekete, illetve zöld vonal a  $CaEDTA^{2-}$ -t nem tartalmazó, a piros és kék a  $[CaNa_2EDTA]_0 = 2$  mM koncentrációnál mért és pH=8 (fekete, piros) illetve pH= 3,5 (zöld és kék) közegben felvett spektrumokat mutatja.  $[Arzenazo\ III]_0 = 0,02$  g/l minden esetben.

Az ábrán látható, hogy pH változás hatására az indikátor spektruma kis mértékben változik. pH=8-nál  $\text{CaEDTA}^{2-}$  hatására a bekövetkező változás minimális. Savas közegben  $\lambda = 650 \text{ nm}$  hullámhosszon a spektrum változása jelentős:  $\text{CaEDTA}^{2-}$  hiányában az abszorbancia csökken, míg  $\text{CaEDTA}^{2-}$  jelenlétében nő. Ezek alapján az indikátor ezen a hullámhosszon alkalmas az  $\text{EDTA}^{4-}$ -hoz nem kötött kalciumion láthatóvá tételére, a pH változás ennek észlelését nem zavarja.

A  $\text{CaEDTA}^{2-}$  hozzáadásának hatására a reakcióelegy pH-ja csökken, így az oszcillációs tartomány alacsonyabb  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$  felé tolódik. A rendszer F állapotában magas pH-n a kalciumionok  $\text{EDTA}^{4-}$ -hoz kötve vannak, így a szabad kalciumion koncentráció minimális. Ezt a bemutatásra kerülő ábrákon világos színek jelölik. M állapotban, a gél belsejében alacsony pH alakul ki, az EDTA protonálódik, ennek hatására a kalciumion szabaddá válik, koncentrációja megnő. A magas kalciumion koncentráció az ábrákon sötét színnel jelenik meg.  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,8 \text{ mM}$ -nál térbeli kalciumion oszcilláció alakult ki. A hullámok a gél közepéről indulva a gél széle felé haladtak. A hullámok terjedés közben elhaltak, az oszcilláció csak a géلكorong középső részére terjedt ki. Ezt mutatja be a 74. ábra.



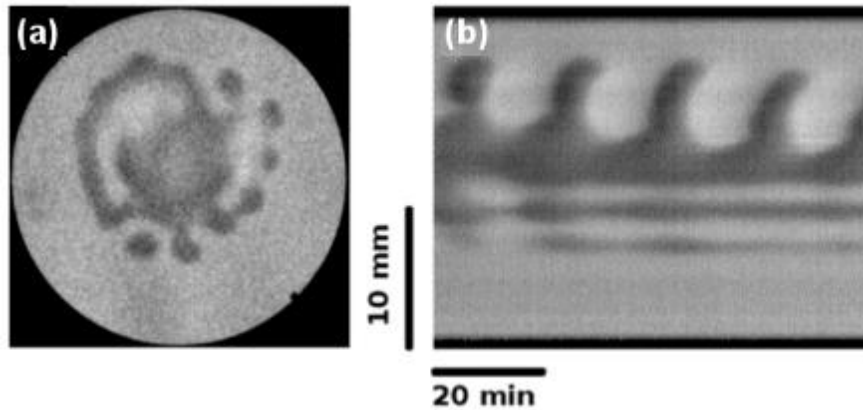
74. ábra. Kalciumion hullámok BSF-CaEDTA reakció-diffúzió rendszerben OSFR-ban.

Pillanatkép (a) és a hozzá tartozó idő-tér ábra (b). A világos színek az F állapothoz (alacsony  $[\text{Ca}^{2+}]$ ), a sötét színek az M állapothoz (magas  $[\text{Ca}^{2+}]$ ) tartoznak.

Kísérleti körülmények:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 30 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,8 \text{ mM}$ ,  
 $[\text{CaNa}_2\text{EDTA}]_0 = 2,0 \text{ mM}$



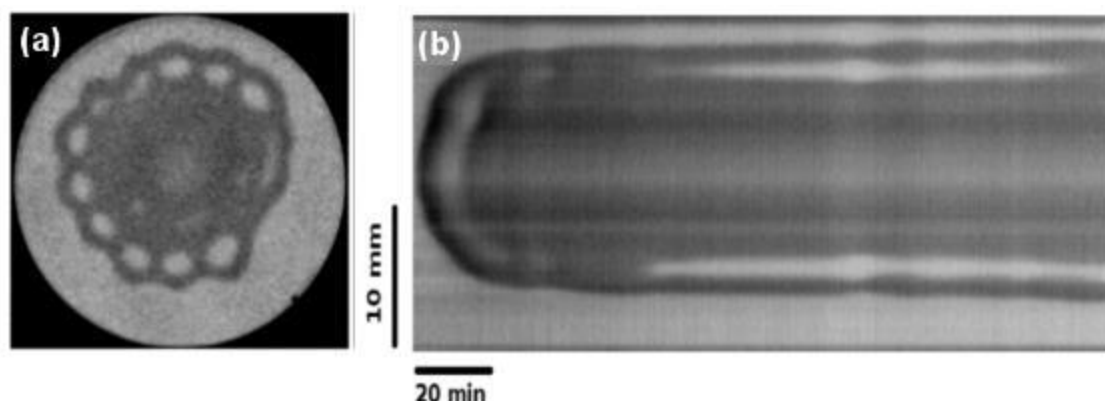
A  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ -t 6,9 mM-ra növelve a gélkorong közepe állandó M állapotban marad, oszcilláció csak ezen a részen kívül jelenik meg (75. ábra). A középső M állapotú terület körül megjelennek különálló M állapotú stacionárius foltok is, ezeket az idő-tér ábrán (b) megjelenő vízszintes vonalak jelzik.



75. ábra. Lokalizált kalciumion oszcilláció BSF-CaEDTA reakció-diffúzió rendszerben OSFR-ban. Pillanatkép (a) és a hozzá tartozó idő-tér ábra (b). A világos színek az F állapothoz (alacsony  $[\text{Ca}^{2+}]$ ), a sötét színek az M állapothoz (magas  $[\text{Ca}^{2+}]$ ) tartoznak.

Kísérleti körülmények:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 30 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,9 \text{ mM}$ ,  
 $[\text{CaNa}_2\text{EDTA}]_0 = 2,0 \text{ mM}$

A  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$  további növelése hatására az M állapotú terület nagysága nő, belsejében a pereme körül F állapotú foltok maradnak meg. Ezeket világos vízszintes vonalak jelzik az idő-tér ábrán (76. ábra (b)). A foltok elrendezése a Turing mintázathoz hasonló.



76. ábra. Kalciumion hullámok BSF-CaEDTA reakció-diffúzió rendszerben OSFR-ban.

Pillanatkép (a) és a hozzá tartozó idő-tér ábra (b). A világos színek az F állapothoz (alacsony  $[Ca^{2+}]$ ), a sötét színek az M állapothoz (magas  $[Ca^{2+}]$ ) tartoznak.

Kísérleti körülmények:  $[Fe(CN)_6^{4-}]_0 = 30 \text{ mM}$ ,  $[H_2SO_4]_0 = 7,0 \text{ mM}$ ,  
 $[CaNa_2EDTA]_0 = 2,0 \text{ mM}$

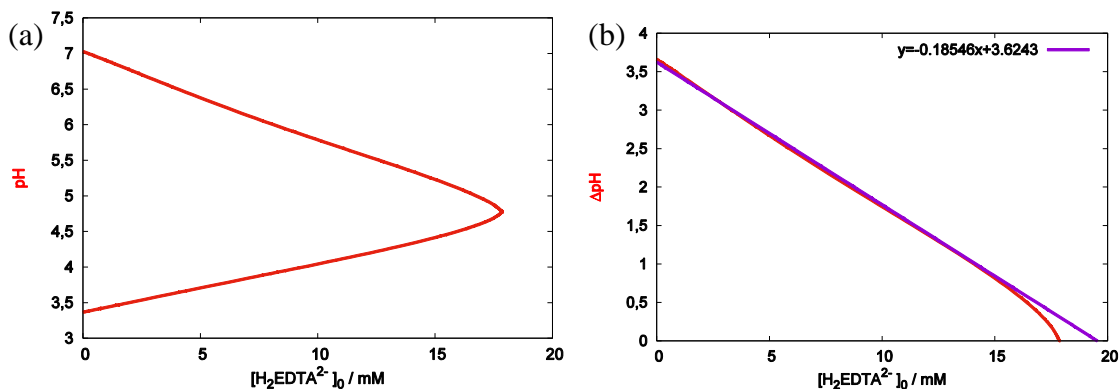
A lokalizált mintázatok, amelyekben az egyik állapotú területek jelennek meg izoláltan beágyazódva a másik állapotú területbe, jellemzően bistabil rendszerekben tapasztalhatók. Okozhatja ezt valamely paramétertől pl. a gélvastagságtól való függés is. Stacionárius mintázatok kialakulása akkor várható, ha a negatív visszacsatolásért felelős komponens diffúziós sebessége meghaladja az autokatalitikus részecske diffúziós sebességét. A rendszerben megjelenő stabilizálódó lokalizált struktúrák arra utalnak, hogy a  $CaEDTA^{2-}$  lassítja a hidrogénionok effektív diffúzióját.

A jelenségek megértéséhez numerikus szimulációkat készítettem a BSF rendszer modelljét kiegészítve az  $EDTA^{4-}$  protonálódási illetve a  $CaEDTA^{2-}$  és  $CaHEDTA^-$  komplexképződési egyensúlyaival. Vizsgáltam  $EDTA^{4-}$  és  $CaEDTA^{2-}$  hatását CSTR és OSFR esetén is. Az eredményeket összevettem a kísérleti eredményekkel, ezt a Megbeszélés fejezetben ismertetem.

#### 5.4.1. $EDTA^{4-}$ hatása a BSF rendszerre

Az  $EDTA^{4-}$  mint többértékű gyenge sav pufferhatása a pH oszcilláció minimumának növekedését és maximumának csökkenését okozza. Ezt mutatja be az 77. ábra. Ebben az esetben az amplitúdócsökkenés lineáris, az  $y=0,18546x+3,6243$  egyenletű egyenes

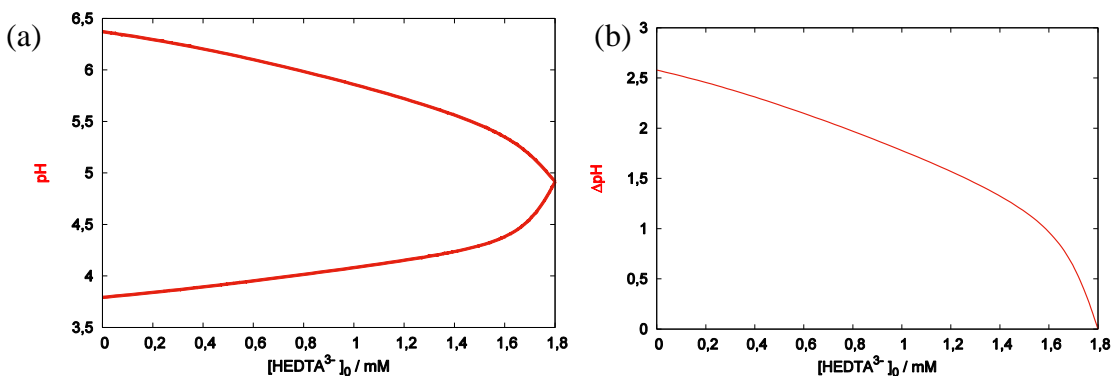
illeszthető rá. A pH változás 3,62-ről indul és 1 mM  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$  hozzáadása 0,19-el csökkenti, ami megegyezik a kísérleti tapasztalatokkal. A meredekségben a kismértékű eltérést a kísérleti pontok szórása okozhatja. Látható, hogy egy kritikus EDTA koncentráció fölött oszcilláció már nem tapasztalható.



77. ábra Az oszcilláció során jelentkező minimális és maximális pH (a) és az amplitúdó változása (b) EDTA hozzáadás hatására CSTR szimulációban.

$$\text{Paraméterek: } [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 30 \text{ mM}, [\text{H}^+]_0 = 30 \text{ mM}$$

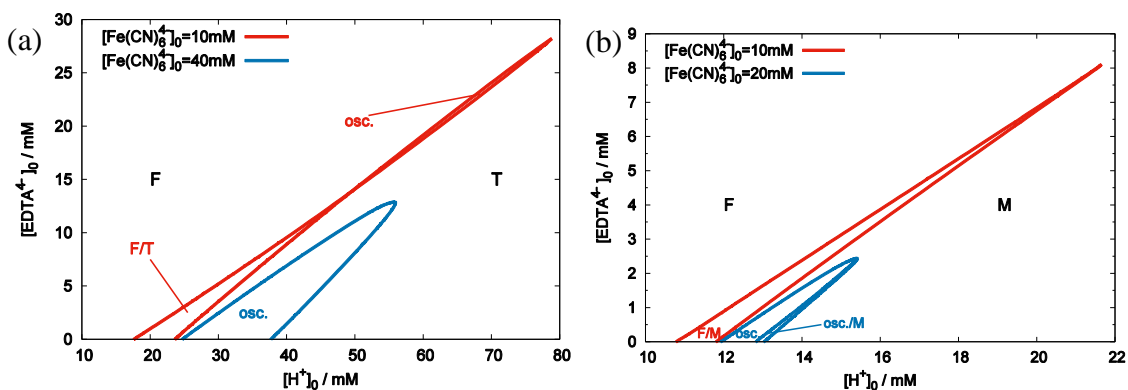
OSFR-ben hasonló az amplitúdócsökkenés, amit a 78. ábra mutat. Az amplitúdó-EDTA görbe nem lineáris. A kritikus EDTA koncentráció egy nagyságrenddel kisebb, mint a CSTR esetén.



78. ábra Az oszcilláció során jelentkező minimális és maximális pH (a) és az amplitúdó változása (b) EDTA hozzáadás hatására OSFR szimulációkban.

$$\text{Paraméterek: } [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 20 \text{ mM}, [\text{H}^+]_0 = 12,5 \text{ mM}, w = 1,2 \text{ mm}$$

Az EDTA<sup>4-</sup> koncentrációját növelve a bistabilitás és oszcilláció létezési tartományának csökkenése figyelhető meg CSTR (79. ábra (a)) és OSFR (79. ábra (b)) esetén is. CSTR-ban oszcilláció jelenik meg olyan  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$ -nál is, ami EDTA<sup>4-</sup> nélkül nem volt jellemző. Ez azt jelenti, hogy az EDTA erősíti a negatív visszacsatolást, mivel hatékonyan megköti a hidrogénionokat. Az R21 reakcióból következő negatív visszacsatolást megszüntetve (reakciósebességi állandóját önkényesen nullára állítva) az oszcilláció megszűnt. Az EDTA<sup>4-</sup> hidrogénion megköti képessége révén nem távolítja el a jelenlévő hidrogénionokat, így nem biztosít elégséges negatív visszacsatolást az oszcilláció létrejöttéhez.

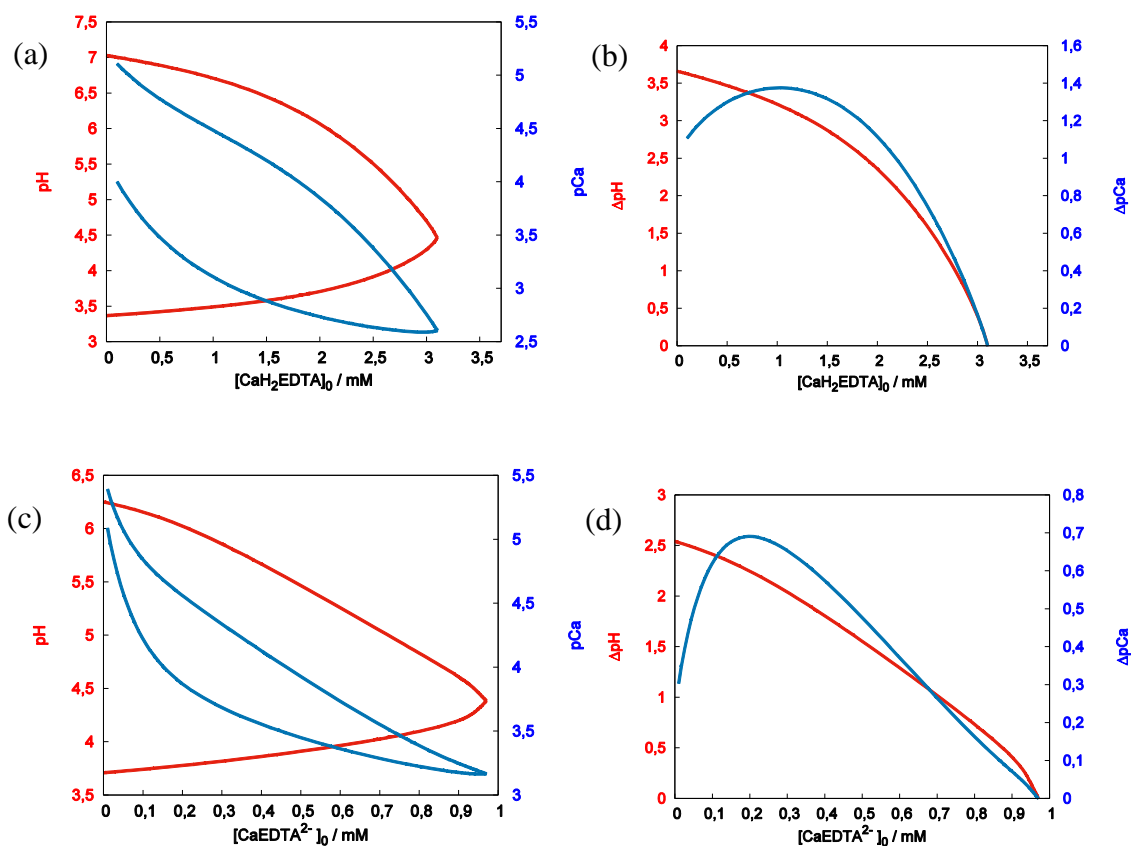


79. ábra  $[\text{EDTA}^{4-}]_0$  hatása a bistabilitás (pirossal) és az oszcilláció (kékkel) tartományára CSTR (a) és OSFR (b) szimulációkban.

Paraméterek: (b)  $w = 1,2$  mm

#### 5.4.2. CaEDTA<sup>2-</sup> hatása a BSF rendszerre

A CaEDTA<sup>2-</sup> az EDTA<sup>4-</sup>-hoz hasonlóan pufferhatást fejt ki az oszcillációra mindkét reaktortípus esetén. Ez az EDTA<sup>4-</sup>-hoz képest nagyobb mértékű: alacsonyabb koncentrációnál az oszcilláció megszűnését okozza. Az amplitúdó a CaEDTA<sup>2-</sup>-koncentráció emelkedésével nem lineárisan változik, ez látszik a 80. ábrán.



80. ábra Az oszcilláció során jelentkező minimális és maximális pH (a), (c); és az amplitúdó változása (b), (d) CaEDTA<sup>2-</sup> hozzáadás hatására CSTR (a), (b) és OSFR (c), (d) szimulációiban.

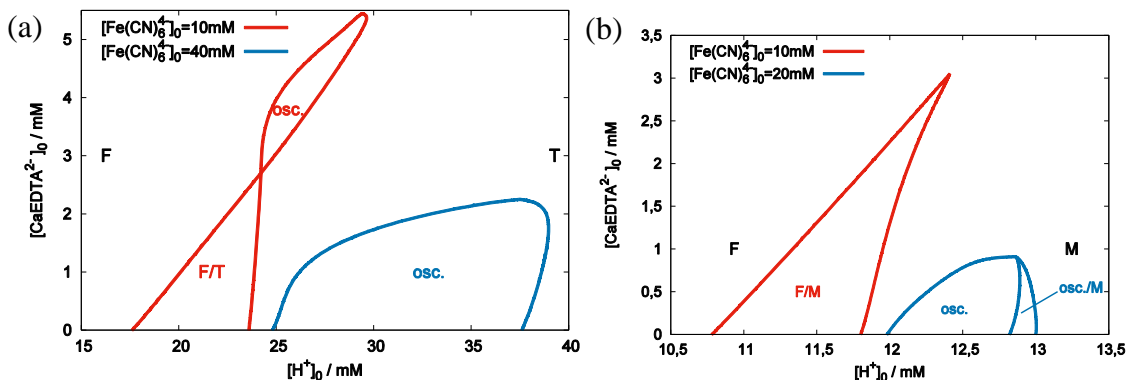
Paraméterek: (a),(b):  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 30 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 27 \text{ mM}$ ;

(c),(d):  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 18 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 12 \text{ mM}$ ,  $w = 1,2 \text{ mm}$

A szimulációkban kalciumion oszcilláció is megfigyelhető. Ez a CaEDTA<sup>2-</sup> koncentrációjának növelésével nagyobb  $[\text{H}^+]_0$  koncentrációk felé tolódik, majd a pH oszcilláció – mint hajtóerő – megszűnésével eltűnik. A kalciumion-oszcilláció amplitúdójának maximuma van. A CaEDTA<sup>2-</sup> hozzáadásának hatására egy ideig nő a kalciumion oszcilláció amplitúdója, majd a pufferhatás miatt csökken. Ez egyezést mutat a kísérleti tapasztalatokkal.

A CaEDTA<sup>2-</sup> az EDTA<sup>4-</sup>-hoz hasonlóan szűkíti az oszcilláció és bistabilitás megjelenésének tartományát, CSTR-bistabilitás esetén egy kritikus koncentráció fölött oszcillációt indukál. Ez a tartomány szélesebb, mint az EDTA esetében. A 81. ábrán is

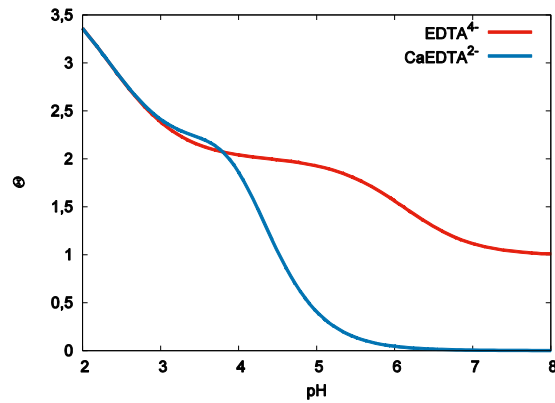
látható, hogy alacsonyabb  $\text{CaEDTA}^{2-}$  koncentráció okozza a bistabilitás és az oszcilláció megszűnését.



81. ábra  $[\text{CaEDTA}^{2-}]$  hatása a bistabilitás (pirossal) és az oszcilláció (kékkel) létezési tartományára CSTR (a) és OSFR (b) szimulációkban.

Paraméterek: (b)  $w = 1,2 \text{ mm}$

Az  $\text{EDTA}^{4-}$  és a  $\text{CaEDTA}^{2-}$  eltérő pufferhatása miatt megvizsgáltam a két anyag protonáltsági fokát a pH függvényében. Ezt a 82. ábra mutatja be. Az oszcilláció tartományában (pH ~3,5-6,5) az  $\text{EDTA}^{4-}$  protonáltsági foka 1,29-ről 2,135-re nő, tehát 0,845 mól proton megkötésére képes 1 mól  $\text{EDTA}^{4-}$ . A  $\text{CaEDTA}^{2-}$  protonáltsági foka ezzel szemben 0,0157-ről 2,22-re változik. A jelenség magyarázata, hogy savas közegben az  $\text{EDTA}^{4-}$  protonálódik és a kalciumion felszabadul a komplexből, míg kevésbé savas pH-n a kalciumionnal való komplexképzés a proton felszabadulás irányába tolja el az egyensúlyt, így átlagosan 2,2043 protont köthet meg savanyítás hatására. A  $\text{CaEDTA}^{2-}$  komplexképződés miatt jobban képes a rendszer pH változását tompítani.

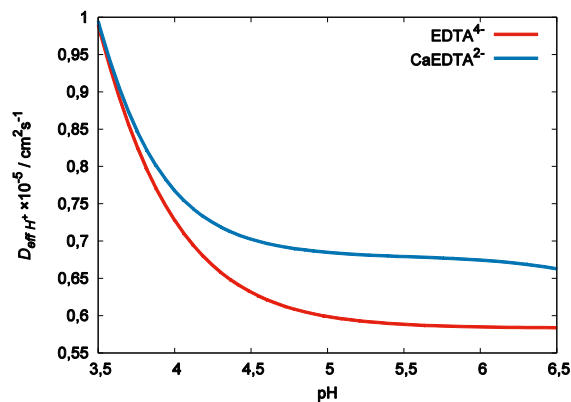


82. ábra Az EDTA<sup>4-</sup> (pirossal) és CaEDTA<sup>2-</sup> (kékkel) számolt protonáltsági foka a pH függvényében

### 5.4.3. A hidrogénionok effektív diffúziójának csökkentése

Stacionárius mintázatok megjelenése a hidrogénion diffúziós sebességének  $\frac{D_{HSO_3^-}}{2}$  érték alá csökkenése után várható.<sup>56</sup> Kísérleti eredményeimben a stabilizálódó foltok alapján a CaEDTA<sup>2-</sup> kritikus érték alá csökkentette a hidrogénion diffúziós sebességét. Ennek elméleti bizonyítására a (9) egyenlet mintájára felírt (56) egyenlet alapján kiszámítottam a hidrogénion effektív diffúziós állandóját a pH függvényében, amit a 83. ábra mutat be.

$$D_{eff H^+} = \frac{D_{H^+}[H^+] + D_{EDTA}([HEDTA^{3-}] + 2[H_2EDTA^{2-}] + 3[H_3EDTA^-] + 4[H_4EDTA] + [CaHEDTA^-])}{[H^+] + [HEDTA^{3-}] + 2[H_2EDTA^{2-}] + 3[H_3EDTA^-] + 4[H_4EDTA] + [CaHEDTA^-]} \quad (56)$$



83. ábra A hidrogénion számított effektív diffúziós állandójának változása a pH függvényében EDTA<sup>4-</sup> (pirossal) és CaEDTA<sup>2-</sup> (kékkel) jelenlétében

Látható, hogy mind az  $\text{EDTA}^{4-}$ , mind a  $\text{CaEDTA}^{2-}$  csökkenti a protonok effektív diffúzióját, és 4 illetve 4,2 pH fölött a  $\frac{D_{\text{HSO}_3^-}}{2} = 0,75 \times 10^5 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  érték alatt van, tehát amennyiben az M állapot pH-ja meghaladja ezt az értéket, mintázatképződés jöhet létre. A pH oszcilláció pufferhatás miatti amplitúdócsökkenése – mint a fentiekben részleteztem – az M állapot pH-ját a kritikus pH érték fölé képes tompítani, tehát stacionárius struktúrák megjelenése várható.



## 6. Megbeszélés

A Landolt-típusú reakciókban, amelyekben a szulfition hidrogénionra nézve autokatalitikus reakcióban oxidálódik, az alapvető tulajdonságok (pH változás és inflexiós idő) hasonlóak. Ezek a jellemzők egyszerű egyenletekkel leírhatók és az összefüggések az oxidálószer anyagi minőségétől függetlenül érvényesek. A Rábai-modell autokatalízist leíró egyenlete csak a katalizált és nem katalizált tagot egyaránt szerepeltetve alkalmas a redukálószerként szulfitiont tartalmazó Landolt-reakciók kinetikai jellemzőinek magyarázatára.

A bromátion – szulfition – [hexaciano-ferrát(II)]-ion rendszert OSFR típusú reaktorban vizsgálva néhány olyan jelenséget figyeltem meg, amelyet a hidrogén-peroxidos és jodátionos pH oszcillátorokban korábban leírtak. Ezen rendszerek kinetikájában fontos szerepet játszik az oxidálószer és szulfition között lejátszódó autokatalitikus reakció, ennek inflexiós ideje fordítottan arányos a hidrogénion koncentrációval és a reakciósebességi együtthatóval. A nagyobb reakciósebességű hidrogén-peroxid – szulfition és a lassúbb jodátion – szulfition, valamint a bromátion – szulfition reakciókban hasonló inflexiós idő érhető el a kiindulási hidrogénion koncentráció változtatásával. Ehhez hidrogén-peroxidot alkalmazva egy nagyságrenddel kisebb savkoncentráció szükséges, mint a bromátion és jodátion esetén. Az inflexiós idők figyelembevételével a különböző reakciókban hasonló CSTR tartózkodási időnél és gélvastagságnál állítható elő térbeli oszcilláció. A mintázatképződés során megfigyelhető pH változás a kiindulási savkoncentrációtól függ: a hidrogén-peroxidot tartalmazó rendszerekben a pH amplitúdó jelentősen kisebb a bromátiont és jodátiont tartalmazó rendszerekhez képest. Ennek következtében a hidrogén-peroxid alapú rendszerekben a hosszú hatótávolságú inhibíció létrehozásához egy nagyságrenddel kisebb koncentrációjú, kis mozgékonyágú karboxilcsoport szükséges. A bromát- és jodátiont tartalmazó analóg rendszerekben az azonos mechanizmus alapján nagymértékben hasonló dinamikai viselkedés lenne várható.

Térbeli bistabilitás és oszcilláció minden tanulmányozott Landolt-típusú pH oszcillátorban megfigyelhető volt (részletesen lásd 2.5.3.1. fejezet). Az oszcilláció periodikus hullámok formájában jelentkezett a közeg térbeli inhomogenitásának következtében. A rendszerekben két eltérő hullámtípust lehetett megkülönböztetni. Az

egyikben a hullám egy éles, F állapotból induló hidrogénion-koncentráció növekedésből és az ezt követő, elhúzódó, F állapotba történő visszaalakulásból épül fel. Ezt a TuIS, HPSF és IST esetében figyelték meg. A másikban a hullám egy jól körülhatárolható, haladó, M állapotú terület a kezdetben homogén F állapotban. A mozgó M állapotú területet két ellentétesen terjedő front határolja. Ezt a hullámtípust FIS reakcióban figyelték meg. A BSF rendszerben megfigyelhető oszcilláció az első csoportba sorolható.

A BS/BSF reakció 10 változós modellje a kísérletesen észlelt tér-időbeli jelenségek szimulációjára alkalmas. Megmutattam, hogy OSFR-ban tér-időbeli oszcilláció jöhet létre a mechanizmusban jelentkező kinetikai és diffúzióvezérelt instabilitások következtében. A kinetikai instabilitások a különböző hidrogénion-fogyasztó reakciókhoz (R21, R30 és R31) kapcsolódnak. A reakció során a hidrogénion fő antagonistája a szulfition, az oszcilláció létrejöttéhez azonban szükséges egy hatékony hidrogénioneltávolító folyamat a reakció savas állapotában, ahol a szulfition nem tudja ellátni ezt a szerepet. [Hexaciano-ferrát(II)]-ion nélkül ezt az R21 reakció, jelenlétében az R30 – 31 reakciók biztosítják. A két kinetikai út ugyanahhoz a negatív visszacsatolási lépéshez kapcsolódik. A [hexaciano-ferrát(II)]-ion jelenlétének előnye, hogy kiindulási koncentrációja a negatív visszacsatolás erősségére jellemző kontrollparaméterként használható.

A gélvastagság az OSFR dinamikai viselkedésének kritikus paramétere, értéke meghatározza a gél legbelső pontján a diffúziós betáplálás időskáláját. Megmutattam, hogy térbeli bistabilitás és oszcilláció csak egy alsó és felső kritikus gélvastagság között jelenik meg. Érdekes dinamikai viselkedés nem várható túl vékony, illetve túl vastag gél esetében. Kémiaiilag inert és kis sűrűségű agaróz gélben a gélmátrixnak a reaktánsok és termékek diffúziójára gyakorolt hatása a BSF reakcióban elhanyagolható. A hidrogénionok kötődhetnek az agaropektin maradványokhoz, de korábbi mérések szerint ez a hatás nem számottevő az általam is használt agaróz gélben. Szimulációim mutatják, hogy a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$  növelésével a negatív visszacsatolás időskálája rövidül, oszcilláció kisebb gélvastagságok esetén jelentkezik. A gélvastagság-tartomány, ahol oszcilláció jelentkezhet, egészen szűk. A rendszer gélvastagság-érzékenysége a kísérleti adatokkal egybeesik, és magyarázatot ad a korong alakú OSFR-ban megfigyelt oszcilláció lokalizáltságára. Egy nagyon kis térbeli eltérés a gélvastagságban (pár tized milliméter) jelentős változást képes okozni a dinamikai viselkedésben.

A szimulációk rámutattak a dinamikai viselkedés néhány érdekességére. Az első a reciprok összefüggés a gélvastagság és a betáplálási hidrogénion koncentráció között. Vastagabb gélben kisebb hidrogénion koncentráció szükséges a F állapotból M állapotba történő átmenethez és az oszcilláció kialakulásához. A második a dinamikai viselkedés  $[H^+]_0 / [SO_3^{2-}]_0$  arány szerinti skálázódása. Ezek nem a BSF rendszerre specifikusak, hanem általánosak a Landolt-típusú pH oszcillátorokra. A várható hosszú hatótávú aktiváción keresztül kialakuló oszcilláció a szimulációkban szűk paramétertartományban jelenik meg, kísérletesen ezt megfigyelni nem sikerült.

Landolt-típusú pH oszcillátorokban a kis mozgékonyágú hidrogénion-megkötő részecske jelenléte különböző típusú stacionárius mintázatok kialakulását eredményezheti. A legkönnyebben kialakuló mintázatok a labirintusmintázatok, ezek frontkölsönhatás következtében jönnek létre. Ezt csaknem minden vizsgált Landolt-típusú pH oszcillátorban megfigyelték. Kivételt a HPSC reakció képez, ahol sajátosan kapcsolódó szálak hálózatát írták le. A mintázatképződés során fontos szerepe van a Turing instabilitásnak, ezt a Landolt-típusú pH oszcillátorokban a TuIS és IST rendszerekben bizonyították. A BSF rendszerben megvizsgáltam a különböző mintázatok hullámhosszát a  $[Fe(CN)_6^{4-}]_0$  függvényében. A  $[Fe(CN)_6^{4-}]_0$  növelésével labirintusmintázat, majd jobban szervezett filamentszerű struktúra jelent meg, végül hexagonális Turing mintázatot figyeltem meg. A különböző típusú hullámok esetén átfedést nem találtam.

A különböző rendszerek összehasonlításához a Landolt-típusú pH oszcillátorok fontos jellemzőit a 7. táblázatban foglaltam össze.

7. táblázat: Landolt-típusú pH oszcillátorokban előállított térbeli oszcillációk periódusideje és mintázatok hullámhossza

Reakció	Periódusidő / min	Hullámhossz / mm
FIS	20	2,8-2,9
TuIS	8	1,6-1,9
IST	20	2,1
HPSF	6-10	1,7
HPSC	5-10	0,8
BSF	20	2,7

A TuIS, HPSF és HPSC rendszerek rövid periódusideje és hullámhossza a hidrogéniont fogyasztó reakció gyors kinetikájának következménye. A Turing bifurkáció közelében a mintázat hullámhosszát  $\lambda = \sqrt{2\pi T_{per} D}$  képlettel számíthatóknak jelezték, ahol  $T_{per}$  az oszcilláció periódusideje,  $D = \sqrt{D_a D_i}$  az aktivátor és inhibitor diffúziós állandójának geometriai középértéke.<sup>72</sup> A kísérleti adatokat használva kiszámítható a  $D$  értéke, ami  $0,8 - 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  között van. Feltételezve, hogy a fő inhibitor a hidrogén-szulfid-ion, aminek diffúziós állandója  $D_{HSO_3^-} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , mintázatképződés során a hidrogénionok effektív diffúziós állandójának kisebbnek kell lennie, mint  $0,75 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . A HPSF és HPSC rendszerekhez kapcsolódó számítások szerint a mintázatképződéshez a hidrogén-szulfid-ion és hidrogénion diffúziós állandói között körülbelül 2:1 arány szükséges. A Landolt-típusú pH oszcillátorok általános modelljével végzett szimulációk szerint stacionárius mintázatok szűk paramétertartományban, véges amplitúdójú perturbáció hatására kisebb pl. 1,2:1 arány esetén is megjelenhetnek. A gélvastagság szerepét és a NaPAA koncentrációját vizsgáló kísérleteim jól egyeznek az említett általános modellel készített szimulációk eredményeivel. A különbség közöttük az, hogy a szimuláció nagymértékű átfedést mutat az F és M állapotok és a mintázatképződés tartománya között. A BSF rendszerben végzett kísérleteim során csak

az F állapottal találtam átfedést. Az általános modellt használó szimulációkban az ionerősséget nem vették figyelembe, a kísérletek során viszont az ionerősség hat a különböző állapotok stabilitására.

A BSF rendszerhez  $\text{CaEDTA}^{2-}$ -t adva OSFR-ben kalciumion-hullámok és mintázatok megjelenését tapasztaltam. Ezek egyidejűleg tűntek fel, lokalizált mintázatok alakultak ki az oszcilláció mellett. Ilyen viselkedés bistabil rendszerekben várható, de eredhet egy paraméterre történő érzékenység miatt is. Esetemben ezt a gélvastagság inhomogenitása okozhatta. Mintázatképződés az előbbieket szerint csak lassan diffundáló hidrogénion esetében jöhet létre. Kísérleteim alapján a  $\text{CaEDTA}^{2-}$ , protonálódási egyensúlya révén, a hidrogénionok diffúziójának sebességét lecsökkenti, amit ugyanilyen mennyiségű  $\text{EDTA}^{4-}$  alkalmazása esetén nem tapasztaltuk. A BSF reakció modelljét kiegészítve az  $\text{EDTA}^{4-}$  és  $\text{CaEDTA}^{2-}$  protonálódási egyensúlyi reakcióival lényeges különbséget tapasztaltunk: ugyanakkora pH amplitúdó csökkenés eléréséhez kisebb mennyiségű  $\text{CaEDTA}^{2-}$  szükséges, mint  $\text{EDTA}^{4-}$ . Az  $\text{EDTA}^{4-}$  protonálódását a kalciumionokkal történő komplexképzés befolyásolja. A  $\text{CaEDTA}^{2-}$  protonáltsági fokának változása az oszcilláció pH tartományában több mint kétszeres az  $\text{EDTA}^{4-}$ -éhoz képest. A hidrogénionok effektív diffúzió állandója pH=4-ig a  $\text{CaEDTA}^{2-}$  és az  $\text{EDTA}^{4-}$  esetén is a kritikus érték alatt marad, így stacionárius mintázatok kialakulhatnak. A BSF-CaEDTA kísérletekhez használt  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -nál a BSF rendszerben NaPAA-ot alkalmazva is megfigyeltünk periodikus jelleget.

## 7. Következtetések

A Landolt-típusú autokatalitikus reakciók vizsgálatának eredményeiből az a következtetés vonható le, hogy reverzibilis protonmegkötő jelenléte jelentősen csökkenti a pH változást: jelenléte nélkül a pH változás független a hidrogén-szulfid-ion koncentrációtól, jelenlétében pedig függ tőle. A protonmegkötő komponens a reakciósebességet lassítja. A Landolt-típusú autokatalitikus reakciókra épülő oszcillátorokban a pH változás az amplitúdót, az inflexiós idő a periódusidőt határozza meg. A kapcsolások során alkalmazott reverzibilis protonmegkötő módosítja az oszcillátor tulajdonságait: a vezérelt rendszer visszahat az őt vezérlő rendszerre.

A bromátion – szulfidion – [hexaciano-ferrát(II)]-ion rendszerben három féle mechanizmussal jöhet létre térbeli oszcilláció. Ezek közül a hosszú hatótávolságú inhibíció és a részleges szulfidion-oxidáció hatására létrejövő oszcillációk paramétertartománya szűk, kísérletes előállításuk nehéz. A kísérletekben a [hexaciano-ferrát(II)]-ionok oxidációja adja a negatív visszacsatolást.

Kísérleteim az irodalomban leírt tervező módszer eredményességét támasztják alá. Az autokatalitikus hidrogénionok mozgékonyságának csökkentésére NaPAA-ot alkalmazva, alacsony  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$  mellett laterális frontinstabilitást, magasabb koncentrációk esetén stacionárius mintázatok kialakulását figyeltem meg. A tervező módszer sikerességére enged következtetni az is, hogy használatával a BSF-CaEDTA indukált oszcillátorban is sikerült térbeli kalciumion-hullámokat és mintázatokat előállítani. A kalciumion mintázat kialakulása a hidrogénion diffúzió sebességének csökkenését jelzi, ezt számításokkal igazoltam. A szimulációk alapján kismolekulájú protonálható komponens is képes a hidrogénionok mozgékonyságát effektíven csökkenteni.

## 8. Összefoglalás

Doktori értekezésemben a bromátion – szulfítion – [hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszer vizsgálatával kapcsolatos eredményeket foglaltam össze.

Kísérletesen vizsgáltam a szulfítion autokatalitikus oxidációját oxidálószerként hidrogén-peroxidot, bromátiont és jodátiont alkalmazva. Szimulációkat végeztem az oxidációra a Rábai-modell felhasználásával. A pH változás és az inflexiós idő mindhárom reakcióban független az oxidálószer anyagi minőségétől. Ezek az összefüggések egyszerű egyenletek segítségével leírhatók, amelyek reverzibilis protonmegkötő anyag jelenlétében módosulnak.

Kísérletileg előállítottam és megfigyeltem – a diffúzió irányára merőleges és azzal párhuzamos irányból – térbeli bistabilitást és oszcillációt a BSF reakcióban. Vizsgáltam a gélvastagság és a hőmérséklet hatását az oszcillációra. Numerikus szimulációkat végeztem a rendszer leírására. Megállapítottam, hogy három különböző negatív visszacsatolás segítségével is létrejöhet oszcilláció a reakció-diffúzió rendszerben.

Az irodalomból ismert tervező módszer felhasználásával stacionárius hidrogénion-mintázatokat állítottam elő, vizsgáltam azok kialakulását a kiindulási [hexaciano-ferrát(II)]-ion koncentráció függvényében. Kísérletileg igazoltam, hogy az ionerősség növelése a mintázatok kialakulása ellen hat.

Kalciumion-hullámokat és mintázatokat állítottam elő a  $\text{CaEDTA}^{2-}$  protonálódási és komplexképződési egyensúlyait kapcsolva a BSF reakcióhoz. Magyarázatot adtam a megfigyelt stacionárius struktúrák létrejöttére numerikus szimulációk segítségével.

## 9. Summary

In my doctoral thesis the results related to the study of the bromate – sulfite – ferrocyanide reaction–diffusion system are presented.

The autocatalytic oxidation of sulfite ion was experimentally investigated using hydrogen peroxide, bromate ion and iodate ion as oxidizing agent. Numerical simulations were carried out based on the Rábai model. The experiments and simulations showed that the pH change in the course of the oxidation and the inflexion time are independent of the nature of the oxidant in all the three cases. These observations can be described by simple mathematical equations which are modified if reversible proton acceptor is present.

In the BSF reaction spatial bistability and spatiotemporal oscillation were experimentally produced and observed in parallel and perpendicular direction to the diffusive feed. The effect of the temperature and the thickness of the gel on spatiotemporal oscillation were studied. Numerical simulations were used to characterise the BSF reaction-diffusion system. In this system the oscillations can appear as a result of three different negative feedbacks.

Stationary hydrogen ion patterns were produced in the BSF system using the well-known design method. The appearance of these patterns was found to depend on the feeding concentration of ferrocyanide. The negative effect of the ionic strength on the pattern formation was experimentally verified.

Calcium ion waves and patterns were produced by coupling protonation and complex formation equilibria of CaEDTA to the BSF reaction – diffusion system. Formation of calcium patterns were explained and described.



## 10. Irodalomjegyzék

1. Bazsa G, Autokatalízis, in: Bazsa G. (Szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben, Debrecen-Budapest-Gödöllő, 1992: 144-162.
2. Boissonade J, De Kepper P. (1980) Transitions from bistability to limit cycle oscillations. Theoretical analysis and experimental evidence in an open chemical system. *J Phys Chem*, 84: 501-506.
3. Kurin-Csörgei K, Gáspár V, Horváth D, Orbán M, Szalai I, Tóth Á, A kémiai oszcilláció. Oszcilláló kémiai rendszerek tervezése és osztályozása, Nemlineáris dinamika: Önszerveződés kémiai és biológiai rendszerekben. TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1, Szeged, 2013: 32-43.
4. Orbán M, Kurin-Csörgei K, Epstein IR. (2015) pH-Regulated Chemical Oscillators. *Accounts Chem Res*, 48: 593-601.
5. Landolt H. (1886) Ueber die zeitdauer der reaction zwischen iodsäure und schwefliger säure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 19: 1317-1365.
6. Frerichs GA, Thompson RC. (1998) A pH-regulated chemical oscillator: The homogeneous system of hydrogen peroxide-sulfite-carbonate-sulfuric acid in a CSTR. *J Phys Chem A*, 102: 8142-8149.
7. Rábai G. (1997) Period-doubling route to chaos in the hydrogen peroxide-sulfur(IV)-hydrogen carbonate flow system. *J Phys Chem A*, 101: 7085-7089.
8. Hauser MJB, Strich A, Bakos R, Nagy-Ungvárai Z, Müller SC. (2002) pH oscillations in the hemin-hydrogen peroxide-sulfite reaction. *Faraday Discuss*, 120: 229-236.
9. Rábai G, Hanazaki I. (1996) pH oscillations in the bromate-sulfite-marble semibatch and flow systems. *J Phys Chem*, 100: 10615-10619.
10. Rábai G, Kustin K, Epstein IR. (1989) A systematically designed pH oscillator - The hydrogen peroxide-sulfite-ferrocyanide reaction in a continuous-flow stirred tank reactor. *J Am Chem Soc*, 111: 3870-3874.

11. Edblom EC, Luo Y, Orbán M, Kustin K, Epstein IR. (1989) Kinetics and mechanism of the oscillatory bromate sulfite ferrocyanide reaction. *J Phys Chem*, 93: 2722-2727.
12. Edblom EC, Orbán M, Epstein IR. (1986) A new iodate oscillator: The Landolt reaction with ferrocyanide in a CSTR. *J Am Chem Soc*, 108: 2826-2830.
13. Rábai G, Beck MT. (1988) Exotic kinetic phenomena and their chemical explanation in the iodate-sulfite-thiosulfate system. *J Phys Chem*, 92: 2804-2807.
14. Rábai G, Nagy ZV, Beck MT. (1987) Quantitative description of the oscillatory behavior of the iodate-sulfite-thiourea system in CSTR. *React Kinet Catal Lett*, 33: 23-29.
15. Rábai G, Kustin K, Epstein IR. (1989) Light-sensitive oscillations in the hydrogen peroxide oxidation of ferrocyanide. *J Am Chem Soc*, 111: 8271-8273.
16. Szántó TG, Rábai G. (2005) pH oscillations in the  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$  reaction in a CSTR. *J Phys Chem A*, 109: 5398-5402.
17. Okazaki N, Rabai G, Hanazaki I. (1999) Discovery of novel bromate-sulfite pH oscillators with  $\text{Mn}^{2+}$  or  $\text{MnO}_4^-$  as a negative-feedback species. *J Phys Chem A*, 103: 10915-10920.
18. Rábai G. (1998) Modeling and designing of H-controlled bistability, oscillations, and chaos in a continuous-flow stirred tank reactor. *Ach-Models Chem*, 135: 381-392.
19. Rábai G, Kaminaga A, Hanazaki I. (1996) Mechanism of the oscillatory bromate oxidation of sulfite and ferrocyanide in a CSTR. *J Phys Chem*, 100: 16441-16442.
20. Kovács K, Leda M, Vanag VK, Epstein IR. (2009) Small-amplitude and mixed-mode pH oscillations in the bromate-sulfite-ferrocyanide-aluminum(III) system. *J Phys Chem A*, 113: 146-156.
21. Yoshida R, Ichijo H, Hakuta T, Yamaguchi T. (1995) Self-oscillating swelling and deswelling of polymer gels. *Macromol. Rapid Commun.*, 16.
22. Yoshida R, Yamaguchi T, Ichijo H. (1996) Novel oscillating swelling-deswelling dynamic behaviour for pH-sensitive polymer gels. *Mater Sci Eng C*, 4: 107-113.

23. Horváth J. (2015) Synergistic chemomechanical oscillators: periodic gel actuators without oscillatory chemical reaction. *Macromol Symp*, 358: 217-224.
24. Kurin-Csörgei K, Epstein IR, Orbán M. (2005) Systematic design of chemical oscillators using complexation and precipitation equilibria. *Nature*, 433: 139-142.
25. Kurin-Csörgei K, Epstein IR, Orbán M. (2006) Periodic pulses of calcium ions in a chemical system. *J Phys Chem A*, 110: 7588-7592.
26. Horváth V, Kurin-Csörgei K, Epstein IR, Orbán M. (2010) Oscillatory concentration pulses of some divalent metal ions induced by a redox oscillator. *Phys Chem Chem Phys*, 12: 1248-1252.
27. Zhou H, Ding X, Zheng Z, Peng Y. (2013) Self-regulated intelligent systems: where adaptive entities meet chemical oscillators. *Soft Matter*, 9: 4956-4968.
28. Yang S, Hou YL, Hu DD. (2015) On pH and Ca<sup>2+</sup> oscillations monitored by pH electrode and Ca-ISE in bromate–sulfite–ferrocyanide system introduced Ca-EDTA. *Bull Korean Chem Soc*, 36: 237-243.
29. Scott SK, *Oscillations, waves, and chaos in chemical kinetics*. Oxford University Press, Oxford, 1994: 18-22.
30. Horváth D, Petrov V, Scott SK, Showalter K. (1993) Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts. *J Chem Phys*, 98: 6332-6343.
31. <https://www.flickr.com/photos/nonlin/4297013382>. (2019.04.20.).
32. Kurin-Csörgei K, Gáspár V, Horváth D, Orbán M, Szalai I, Tóth Á, *Turing szerkezetek kialakulása és jellemzése, Nemlineáris dinamika: Önszerveződés kémiai és biológiai rendszerekben*. TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1, Szeged, 2013: 157-168.
33. Szalai I, *Kémiai mintázatok szisztematikus előállítása nyitott reakció-diffúzió rendszerekben*. MTA Doktori értekezés, Budapest, 2015.
34. Blanchedeau P, Boissonade J, De Kepper P. (2000) Theoretical and experimental studies of spatial bistability in the chlorine-dioxide–iodide reaction. *Physica D*, 147: 283-299.
35. Blanchedeau P, Boissonade J. (1998) Resolving an experimental paradox in open spatial reactors: The role of spatial bistability. *Phys Rev Lett*, 81: 5007-5010.

36. Fuentes M, Kuperman MN, Boissonade J, Dulos E, Gauffre F, De Kepper P. (2002) Dynamical effects induced by long range activation in a nonequilibrium reaction-diffusion system. *Phys Rev E*, 66: 056205.
37. Szalai I, Gauffre F, Labrot V, Boissonade J, De Kepper P. (2005) Spatial bistability in a pH autocatalytic system: From long to short range activation. *J Phys Chem A*, 109: 7843-7849.
38. Szalai I. (2014) Linear diffusive feed approach to explaining long range activation induced oscillations. *React Kinet Mech Catal*, 111: 431-442.
39. Szalai I. (2014) Spatiotemporal behavior induced by differential diffusion in Landolt systems. *J Phys Chem A*, 118: 10699-10705.
40. Turing AM. (1952) The chemical basis of morphogenesis. *Philos Trans R Soc London, Ser B*, 237: 37-72.
41. Lee KJ, McCormick WD, Ouyang Q, Swinney HL. (1993) Pattern formation by interacting chemical fronts. *Science*, 261: 192.
42. Lee KJ, Swinney HL. (1995) Lamellar structures and self-replicating spots in a reaction-diffusion system. *Phys Rev E*, 51: 1899-1915.
43. Glansdorff P, Prigogine I, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. Wiley-Interscience, London, 1971.
44. Prigogine I, Nicolis G, *Self-organisation in nonequilibrium systems: Towards a dynamics of complexity*, in: Hazewinkel M., Jurkovich R., Paelinck J. H. P. (Szerk.), *Bifurcation Analysis: Principles, Applications and Synthesis*. Springer Netherlands, Dordrecht, 1985: 3-12.
45. Nicolis G, Prigogine I, *Self-organization in nonequilibrium systems. From dissipative structures to order through fluctuations* Wiley, New York, 1977: 55-63.
46. Castets V, Dulos E, Boissonade J, De Kepper P. (1990) Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical pattern. *Phys Rev Lett*, 64: 2953-2956.
47. Lengyel I, Epstein IR. (1991) Modeling of Turing structures in the chlorite—iodide—malonic acid—starch reaction system. *Science*, 251: 650.

48. Szalai I, De Kepper P. (2008) Patterns of the ferrocyanide-iodate-sulfite reaction revisited: The role of immobilized carboxylic functions. *J Phys Chem A*, 112: 783-786.
49. Epstein IR, Vanag VK. (2005) Complex patterns in reactive microemulsions: Self-organized nanostructures? *Chaos*, 15: 047510.
50. Vanag VK, Epstein IR. (2001) Inwardly rotating spiral waves in a reaction-diffusion system. *Science*, 294: 835-837.
51. Horváth J, Szalai I, De Kepper P. (2009) An experimental design method leading to chemical Turing patterns. *Science*, 324: 772-775.
52. Szalai I, Horváth J, De Kepper P. (2015) Contribution to an effective design method for stationary reaction-diffusion patterns. *Chaos*, 25.
53. Szalai I, De Kepper P. (2008) Pattern formation in the ferrocyanide-iodate-sulfite reaction: The control of space scale separation. *Chaos*, 18.
54. Horváth J, Szalai I, De Kepper P. (2010) Pattern formation in the thiourea-iodate-sulfite system: Spatial bistability, waves, and stationary patterns. *Physica D*, 239: 776-784.
55. Liu H, Pojman JA, Zhao Y, Pan C, Zheng J, Yuan L, Horváth AK, Gao Q. (2012) Pattern formation in the iodate-sulfite-thiosulfate reaction-diffusion system. *Phys Chem Chem Phys*, 14: 131-137.
56. Szalai I, Horváth J, Takács N, De Kepper P. (2011) Sustained self-organizing pH patterns in hydrogen peroxide driven aqueous redox systems. *Phys Chem Chem Phys*, 13: 20228-20234.
57. Szalai I, Cuias D, Takács N, Horváth J, De Kepper P. (2012) Chemical morphogenesis: recent experimental advances in reaction-diffusion system design and control. *Interface Focus*, 2: 417-432.
58. Chen AH, Lubkowitz D, Yeong V, Chang RL, Silver PA. (2015) Transplantability of a circadian clock to a noncircadian organism. *Science Advances*, 1: e1500358.
59. Gaspers Lawrence d, Bartlett Paula j, Politi A, Burnett P, Metzger W, Johnston J, Joseph Suresh k, Höfer T, Thomas Andrew p. (2014) Hormone-induced calcium

oscillations depend on cross-coupling with inositol 1,4,5-trisphosphate oscillations. *Cell Reports*, 9: 1209-1218.

60. Jaffe LF. (2010) Fast calcium waves. *Cell Calcium*, 48: 102-113.
61. Sawada R, Aramaki T, Kondo S. (2018) Flexibility of pigment cell behavior permits the robustness of skin pattern formation. *Genes Cells*, 23: 537-545.
62. Watanabe M, Kondo S. (2015) Is pigment patterning in fish skin determined by the Turing mechanism? *Trends in Genetics*, 31: 88-96.
63. <https://imagej.nih.gov/ij>. (2019.04.20.).
64. <http://www.math.pitt.edu/~bard/xpp/xpp.html>. (2019.04.20.).
65. Hindmarsh AC, Brown PN, Grant KE, Lee SL, Serban R, Shumaker DE, Woodward CS. (2005) SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers. *ACM Trans Math Softw*, 31: 363-396.
66. A. E. Martell RMS, Critical stability constants. Plenum press, New York, 1974: 204.
67. Schuszter G, Gehér-Herczegh T, Szűcs Á, Tóth Á, Horváth D. (2017) Determination of the diffusion coefficient of hydrogen ion in hydrogels. *Phys Chem Chem Phys*, 19: 12136-12143.
68. Lide DR, CRC Handbook of chemistry and physics, 84th Edition. CRC Press LLC, 2004.
69. Luo Y, Epstein IR. (1991) A general model for pH oscillators. *J Am Chem Soc*, 113: 1518-1522.
70. Kovács KM, Rábai G. (2002) Temperature-compensation in pH-oscillators. *Phys Chem Chem Phys*, 4: 5265-5269.
71. Tóth Á, Horváth D. (2015) Diffusion-driven instabilities by immobilizing the autocatalyst in ionic systems. *Chaos*, 25.
72. Ouyang Q, Li R, Li G, Swinney HL. (1995) Dependence of Turing pattern wavelength on diffusion rate. *J Chem Phys*, 102: 2551-2555.

## 11. Saját publikációk jegyzéke

### Az értekezés témájában megjelent közlemények:

1. Molnár I, Takács N, Kurin-Csörgei K, Orbán M, Szalai I. (2013) Some general features in the autocatalytic reaction between sulfite ion and different oxidants. *Int J Chem Kinet*, 45: 462-468.  
Impakt faktor: 1,566 (2013)
2. Molnár I, Kurin-Csörgei K, Orbán M, Szalai I. (2014) Generation of spatiotemporal calcium patterns by coupling a pH-oscillator to a complexation equilibrium. *Chem Commun*, 50: 4158-4160.  
Impakt faktor: 6,834 (2014)
3. Molnár I, Szalai I. (2015) Pattern Formation in the Bromate–Sulfite–Ferrocyanide Reaction. *J Phys Chem A*, 119: 9954-9961.  
Impakt faktor: 2,883 (2015)
4. Molnár I, Szalai I. (2017) Kinetic and Diffusion-Driven Instabilities in the bromate-sulfite-ferrocyanide system. *J Phys Chem A*, 121: 1900-1908.  
Impakt faktor: 2,836 (2017)

### Az értekezéstől független közlemények:

1. Molnár I, Kurin-Csörgei K, Szalai I. (2018) Spatiotemporal dynamics of minimal bromate oscillators in an open one-side-fed reactor. *Phys Chem Chem Phys*, 20: 13851-13857.  
Impakt faktor: 3,906 (2017)

## 12. Köszönetnyilvánítás

Legelőször szeretnék köszönetet mondani **Dr. Szalai István** egyetemi tanár úrnak, témavezetőmnek, állandó támogatásáért, segítségéért és türelméért. Hálával tartozom neki, hogy munkám során mindig számíthattam szakmai iránymutatásaira, amelyekből sokat tanulhattam.

Köszönettel tartozom **Dr. Orbán Miklós** akadémikus úrnak, a Nemlineáris Kémiai Dinamika Laboratórium vezetőjének, hogy a kutatócsoport munkájába bekapcsolódhattam továbbá munkám során adott értékes tanácsaiért.

Köszönet illeti **Csörgeiné Dr. Kurin Krisztina** tanszékvezető egyetemi docens asszonyt és **Dr. Gáspár Vilmos** egyetemi tanár urat sokrétű segítségükért.

Köszönöm **Dr. Poros-Tarcali Eszter** tudományos munkatárs, **Dr. Takács Nándor** adjunktus, **Dúzs Brigitta** doktorandusz és **Dr. Horváth Judit** tudományos munkatárs a mindennapi gyakorlati problémák megoldásában nyújtott segítségét, támogatását.

Továbbá köszönöm **Dr. Salma Imre** tanszékvezető egyetemi tanár úrnak, hogy munkámat a tanszéken végezhettem.

Köszönöm családom és barátaim bátorítását, támogatását.

Végül de nem utolsó sorban köszönettel tartozom azoknak a szervezeteknek, amelyek munkám során anyagi támogatásban részesítettek: **OTKA 77986, 100891; NKFI 119360; ÚNKP-13-3-DJ-2016-0002; ÚNKP-17-3-III-SE-11.**